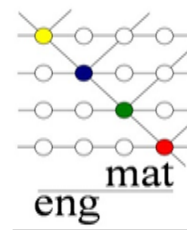




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS



Trabalho de Conclusão de Curso

RAQUEL DE PAULA LLAMOCA ZÁRATE

ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO SEMICONDUTOR MAGNÉTICO DILUÍDO ZnO DOPADO COM COBALTO E SINTERIZADO POR MICROONDAS E FORNO ELÉTRICO

João Pessoa, PB

2018

Z36e Zarate, Raquel de Paula Llamoca.

Estudo comparativo das propriedades magnéticas, estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído ZnO dopado com cobalto e sinterizado por microondas e forno elétrico / Raquel de Paula Llamoca Zarate. - João Pessoa, 2018.

63 f. : il.

Orientação: Ramon Alves Torquato.

Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Semicondutor Magnético Diluído (SMD). 2. Óxido de Zinco.
3. Propriedades Magnéticas. 4. Sinterização. I. Torquato, Ramon Alves.
II. Título.

UFPB/BC

Raquel de Paula Llamoca Zárate

“Estudo comparativo das propriedades magnéticas, estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído ZnO dopado com cobalto e sinterizado por microondas e forno elétrico”

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como parte dos requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Ramon Alves Torquato

João Pessoa – Paraíba

2018

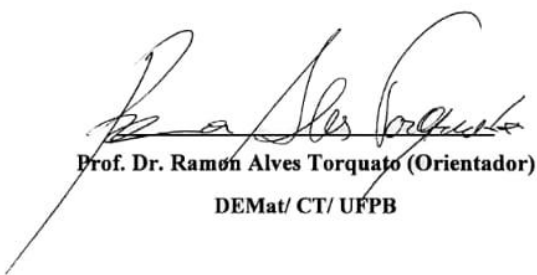
Raquel de Paula Llamoca Zárate

**ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES
MAGNÉTICAS, ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO
SEMICONDUTOR MAGNÉTICO DILUÍDO ZnO DOPADO COM
COBALTO E SINTERIZADO POR MICROONDAS E FORNO
ELÉTRICO**

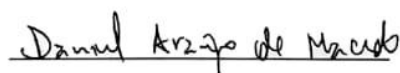
Data de defesa: 29 de outubro de 2018

Período:2018.1

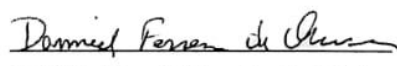
Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ramon Alves Torquato (Orientador)
DEMat/ CT/ UFPB



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo
DEMat/ CT/ UFPB



Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira
DEMat/ CT/ UFPB

“Tenho em mim todos os sonhos do mundo”

Fernando Pessoa

Dedicatória

Para meus pais, que fizeram de mim uma garota latino americana.

Agradecimentos

Agradeço a meus pais, Eliete e Rômulo, por tudo, principalmente por terem me ensinado desde cedo a importância do estudo e por me proporcionarem todas as condições de cursar um ensino superior no Brasil.

A toda minha família no Ceará, Dedé (Maria Auxiliadora) e Rodrigo, meu irmão, por terem sido pacientes esses anos todos em que eu só estudava até tarde, e por estarem presentes em todas as melhores refeições.

Aos meus amigos de turma, Angel, Natan, Carol, Caio e Erick, por seguirem firmes e fortes nesse caminho acadêmico (mesmo alguém tendo mudado de curso), trocando conselhos e ajudas. Em especial Angel, a primeira amizade da Universidade, pelas noites de estudo até tarde e pelas aulas particulares de cálculo; pelos melhores momentos em salas de aulas e por todos os outros vividos fora delas.

Às minhas amigas ex Lourdinias, Natália, Malu, Carol Fagundes, e Rebeca, que não me abandonaram após eu ter escolhido engenharia; pelos nossos encontros escassos, mas valiosos.

À Thalita e às minhas amigas por onde passo: Henrique, Daniel, Vitor, Caique, Bia, Cândida, Marília; por fazerem parte dessa trajetória incrível e terem me ouvido falar uma noite toda só sobre TCC. Especialmente Thalita, que seguiu de perto esse último ano catastrófico, me proporcionando as melhores saídas sexta à noite, e lembrando que a vida não é só TCC (rsrs).

À Andrea, minha terapeuta, um agradecimento muito especial por ter sido toda ouvidos, até mesmo nos momentos mais difíceis, e por não ter desistido dessa pessoa.

Ao corpo docente do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB, por terem contribuído com a minha formação, particularmente, aos professores Ramon, meu orientador, que com dedicação a seu trabalho me fez ser uma aluna melhor; professor Danniell Oliveira, Daniel Macedo, Professora Lizandra e Professor Ieverton.

Aos técnicos do LSR, e à Laís Chantelle (LACOM), que fizeram o possível para que este trabalho fosse entregue a tempo, realizando caracterizações em tempo hábil e atendendo minhas necessidades.

Ao departamento de física da UFRN, ao professor Márcio, e a todos o alunos da pós e graduação em física que me ajudaram a operar o equipamento de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).

Obrigada a todos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
 1. Introdução.....	 17
1.1 Objetivos.....	19
1.1.1 Objetivos Gerais.....	19
1.1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. Fundamentação Teórica.....	21
2.1 Materiais Semicondutores.....	21
2.1.1 Óxido de Zinco.....	24
2.2 Propriedades Magnéticas dos Materiais.....	25
2.2.1 Materiais Ferromagnéticos e Paramagnéticos.....	27
2.3 Spintrônica e Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	29
2.4 Síntese por Reação de Combustão.....	30
2.5 Sinterização.....	31
2.5.1. Convencional.....	31
2.5.2. Microondas.....	31
3. Metodologia	34
3.1 Materiais e Métodos.....	34
3.2 Procedimento Experimental.....	34
3.3 Caracterizações.....	37
3.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	37
3.3.2 Fluorescência de Raios x (FRX).....	38
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39

3.3.4 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	39
3.3.5 Espectroscopia no Ultra-Violeta e Visível (UV-VIS).....	40
4. Resultados e Discussões.....	41
4.1 Difração de Raios X (DRX).....	41
4.2 Fluorescência de Raios X(FRX).....	44
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
4.4 Curvas de histerese e parâmetros magnéticos	48
4.5. UV-VIS.....	52
5. Conclusão.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de bandas eletrônicas: (a) Condutores; (b) Semicondutores; (c) Isolantes.....	22
Figura 2 - Alteração do <i>Gap</i> em um semicondutor tipo <i>n</i>	23
Figura 3 - Alteração do <i>Gap</i> em um semicondutor tipo <i>p</i>	24
Figura 4 - Estrutura do Óxido de Zinco tipo Wurtzita (a). Estrutura das Bandas de Energia do ZnO (b).....	24
Figura 5 - Linhas de campo magnético.....	25
Figura 6 - Fonte do momento magnético dos materiais. (a) Momento magnético orbital. (b) Momento magnético do <i>spin</i>	27
Figura 7 - Características de materiais ferromagnéticos. (a) Esquema de domínios magnéticos. (b) Curva de magnetização de um material ferromagnético.....	28
Figura 8 - Características de materiais paramagnéticos. (a) Comportamento dos dipolos na ausência de campo externo. (b) Variação de <i>M</i> com <i>H</i>	29
Figura 9 - Sinterização híbrida por microondas com o uso do susceptor.....	33
Figura 10 - Amostras em formato de pó. (a) C1; (b) C2; (c) C3.....	35
Figura 11- Amostras em formato de pastilhas. (a) C1; (b) C2 e (c) C3.....	36
Figura 12 - Forno a resistência.....	36
Figura 13 - Microondas. (a) Microondas; (b) Susceptor; (c) Caixa de lã de vidro.....	37
Figura 14 - VSM utilizado para obtenção das curvas de magnetização.....	40
Figura 15 - (a) Difrátogramas de Raios X para os sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$ para cada teor de Co^{+2} incorporado. (b) Difrátograma do ZnO puro.....	42
Figura 16. Difrátogramas dos Sistemas Sinterizados em forno convencional (P1). C1= 0,04; C2=0,08; C3=0,15.....	43
Figura 17. Difrátogramas dos Sistemas Sinterizados em forno microondas (P2). C1= 0,04; C2=0,08; C3=0,15.....	43

Figura 18. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sinterizadas em forno convencional do sistema de ZnO dopado com (a) 0,04 mol de Co^{+2} ; (b) 0,08 mol de Co^{+2} ; (c) 0,15 mol de Co^{+2}	45
Figura 19. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sinterizadas em microondas do sistema de ZnO dopado com (a) 0,04 mol de Co^{+2} ; (b) 0,08 mol de Co^{+2} ; (c) 0,15 mol de Co^{+2}	47
Figura 20. Curva de histerese magnética do ZnO puro.....	48
Figura 21. Curvas de histerese magnética para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,04$) sinterizado em (a) Forno convencional (C1P1) e (b) Forno microondas (C1P2).....	50
Figura 22. Curvas de histerese magnética para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,08$) sinterizado em (a) Forno convencional (C2P1) e (b) Forno microondas (C2P2).....	50
Figura 23. Curvas de histerese magnética para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,08$) sinterizado em (a) Forno convencional (C3P1) e (b) Forno microondas (C3P2).....	51
Figura 24. Gráfico dos valores de susceptibilidade magnética.....	52
Figura 25. <i>Band gap</i> dos sistemas C1(a), C2 (b) e C3 (c) pelo Método de Tauc.....	53
Figura 26. <i>Band gap</i> dos Sistemas (a) C1P1sinterizado em forno convencional e (b) C1P2 sinterizado em forno microondas.....	54
Figura 27. <i>Band gap</i> dos Sistemas (a) C2P1sinterizado em forno convencional e (b) C2P2 sinterizado em forno microondas.....	54
Figura 28. <i>Band gap</i> dos Sistemas (a) C3P1sinterizado em forno convencional e (b) C3P2 sinterizado em forno microondas.....	55
Figura 29. Gráfico dos valores de <i>gap</i> energético dos materiais.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Informações dos Reagentes.....	34
Tabela II. Descrição dos sistemas.....	34
Tabela III. Denominação das amostras sinterizadas por duas rotas: forno convencional e forno microondas.....	37
Tabela IV. Composição das amostras em porcentagem.....	44
Tabela V. Valores de susceptibilidade magnética (μ).....	51
Tabela VI. <i>Bandgap</i> dos sistemas C1, C2, C3 e ZnO puro.....	53
Tabela VII. <i>Bandgap</i> dos sistemas sinterizados C1P1, C1P2;C2P1, C2P2; C3P1, C3P2.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Abs - Absorância

CdS – Sulfeto de Cádmio

CdTe – Telureto de Cádmio

HgCdTe – Telureto de Mercúrio e Cádmio

Co^{2+} - Cátion cobalto

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de cobalto hexahidratado

$\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{O}$ – Ureia

CO_2 – Gás carbônico

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

°C – Graus Celsius

DRX – Difração de raios – x

eV – Elétron – Volt

Eg – Gap de energia ou *band gap*

Fe – Ferro

g – gramas

GaAs – Arseneto de Gálio

(Ga,Mn)As – Arseneto de Gálio dopado com Manganês

GaN

Ge – Germânio

GMR – Magnetorresistência gigante – *Giant Magnetoresistance*

H – Campo magnético aplicado externamente

$\text{H}_2 \text{O}$ - Água

Hc – Campo coercitivo

HNCO – Ácido isociânico

i – Corrente Elétrica

In – Índio

$\text{In}_2 \text{O}_3$ – Óxido de Índio

InP – Fosfato de Índio

(In,Mn)As – Arseneto de Índio dopado com Manganês

K – Kelvin

kOe – quiloOersted

kV - kiloVolts

M – Magnetização do sólido

mA - miliAmpère

min – minutos

Mn – manganês

Mr – Magnetização remanescente

Ms – Magnetização de Saturação

MPa – Mega Pascal

n – Número de mols de Ureia

nm – nanômetros

N₂ – Gás nitrogênio

NiO – Óxido de Níquel

O²⁻ - Ânion oxigênio

Oe – Oersted

s – segundos

Si – Silício

SMD's – Semicondutores magnéticos diluídos

T_c – Temperatura de Curie

TiO₂ – Óxido de Titânio

UV – VIS – Espectrometria na faixa do ultravioleta e visível

VSM – Magnetômetro de amostra vibrante

X_m – Susceptibilidade magnética

Zn - Zinco

ZnO – Óxido de zinco

ZnS – Sulfeto de Zinco

Zn(NO₃)₂ .6H₂O – Nitrato de zinco hexahidratado

λ – Comprimento de Onda

μ - Permeabilidade magnética

μ_r – Permeabilidade relativa

μ₀ – Permeabilidade do vácuo

φ - razão de equivalência

φ_e – coeficiente estequiométrico dos elementos

φ_s – razão de estequiometria e combustível/oxidante

φ_m - razão de mistura

μm – micrômetros

RESUMO

A evolução constante nas áreas da engenharia e ciência dos materiais possibilitou o desenvolvimento de novos materiais no campo da eletrônica, onde o elemento semicondutor é primordial para a pesquisa e confecção de seus componentes. No entanto, a presente tecnologia de semicondutores, baseada em silício, vem encontrando limites quanto à miniaturização e poder de processamento. Existe, portanto, a necessidade de otimizar espaço e energia dentro de um dispositivo. Essas limitações podem ser superadas com o surgimento de uma nova tecnologia: a spintrônica. Uma das propostas dessa ciência é produzir um material que alie características semicondutoras a propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente, através da dopagem de uma matriz semicondutora por íons de momento magnético não nulo. Esses são os chamados Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD). Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo dopar uma matriz de Óxido de Zinco (ZnO) com as seguintes concentrações: 0,04; 0,08 e 0,15 em mol de Co^{+2} ; sinterizá-las a temperatura de 800 °C (temperatura baseada em trabalhos anteriores a este) em forno convencional e a 1000°C (aproximadamente) em forno microondas, e avaliar o efeito dessas variáveis nas características estruturais, morfológicas e magnéticas do material, bem como confirmar ou não se foi gerado um Semicondutor Magnético Diluído. O método utilizado para obtenção do material foi a síntese por reação de combustão e as caracterizações realizadas foram: Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-VIS) e Fluorescência de Raios X (FRX). Pela análise dos resultados todas as amostras mantiveram as propriedades semicondutoras (*gap* variando de 2,15 a 3,12 eV); não houve formação de segunda fase em nenhum dos materiais, porém exibiram alteração do caráter magnético em relação ao material original.

Palavras-chave: Semicondutor Magnético Diluído (SMD); Óxido de Zinco; Propriedades magnéticas; Sinterização.

ABSTRACT

The constant evolution in the areas of engineering and material science has enabled the development of new materials in the field of electronics, where the semiconductor element is paramount for the research and preparation of its components. However, the present silicon-based semiconductor technology has been finding limits on miniaturization and processing power. There is, therefore, the need to optimize space and energy within a device. These limitations can be overcome with the emergence of a new technology: spintronics. One of the proposals of this science is to produce a material that combines semiconductor characteristics with ferromagnetic properties at room temperature, through the doping of a semiconductor matrix by non-zero magnetic moment ions. These are called Diluted Magnetic Semiconductors (SMD). In this sense, the objective of the present work was to dope a Zinc Oxide (ZnO) matrix with the following concentrations: 0.04; 0.08 and 0.15 mol of Co^{+2} ; sinter them at a temperature of 800 ° C in a conventional oven and at 1000 ° C in a microwave oven; and evaluating the effect of these variables on the structural, morphological and magnetic characteristics of the material, as well as to confirm whether or not a Diluted Magnetic Semiconductor was generated. The X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Vibrating Sample Magnetometry (VSM), Ultraviolet and Visible Spectroscopy were used to obtain the material. UV-VIS) and X-Ray Fluorescence (FRX). By the analysis of the results a material was obtained that maintained the semiconductor properties, integrity of the matrix (without formation of second phase) and change of the magnetic character in relation to the original material.

Key words: Diluted Magnetic Semiconductor (SMD); Zinc oxide; Magnetic properties; Sintering.

1. Introdução

A atual tecnologia de semicondutores, na qual se baseia toda a eletrônica moderna, tem evoluído para a otimização de seus recursos, ou seja, menor gasto energético para produção e uso de dispositivos. Para isso, necessitou reduzir as perdas por efeito Joule, o que provocou a diminuição do número de componentes dentro de um dispositivo. A área de ciência e engenharia de materiais, então, vem trabalhando em sintonia com engenheiros de outros ramos para desenvolver materiais que atendam as necessidades do consumidor, limite os gastos do produtor e restrinja os impactos ao meio ambiente

Nesse contexto, surgiu a spintrônica, área da ciência que estuda a manipulação do spin do elétron. A magnetoresistência e a magnetoresistência gigante são exemplos de propriedades derivadas dessa ciência, e a MRAM (Memória Magnética de Acesso Aleatório) é um exemplo de dispositivo atuando graças a essa tecnologia (LONGEN, 2010). Enquadra-se nesse meio de estudos os Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs), materiais semicondutores com propriedades ferromagnéticas a temperatura ambiente.

Uma matriz semicondutora é dopada com íons de um elemento de momento magnético diferente de zero (alguns metais de transição como Fe, Cr, V, Co, Mn, Ni, e terras raras, como Gd e Eu). Em outras palavras, há substituição de íons dentro da matriz (OCHOA, 2004), mantendo sua integridade e apenas acrescentando novas propriedades úteis a outras aplicações. Como os semicondutores são notavelmente usados na eletroeletrônica atual, estudos acerca de como otimizar seu desempenho vem crescendo mundialmente. Nesse contexto, surgiram tecnologias para aplicar os semicondutores magnéticos diluídos, materiais que apresentam inúmeras propriedades, tais quais: semicondutividade controlada e momento magnético diferente de zero, o que os habilita a aplicações como maior capacidade de processamento e maior poder de armazenamento de dados (BAIBICHI, 1988) simultaneamente dentro de um dispositivo.

Um semicondutor bastante conhecido e estudado para aplicações em eletrônica é o óxido de zinco (ZnO) (MHAMDI, 2014), que possui energia de *band gap* direto variando de 3,2 a 3,4 eV (JANOTTI, 2009). Baseado no trabalho teórico de Dietl et al (2001), que obteve um material com comportamento ferromagnético acima da

temperatura ambiente com ZnO dopado com Mn, inúmeros outros trabalhos foram feitos com o ZnO para o desenvolvimento de SMDs.

Em razão dos distintos resultados que frequentemente são obtidos de ZnO dopados com algum metal de transição, como Co^{+2} substituindo Zn^{+2} , tem-se que a magnetização de ZnO dopado é fortemente dependente dos parâmetros de preparação. Foi averiguado que as técnicas de preparação das amostras devem proporcionar uma distribuição homogênea dos íons magnéticos na matriz, evitando a formação de fases secundárias, pois estas fases são indesejadas em materiais para aplicação na spintrônica. Algumas técnicas utilizadas para obtenção de SMDs são: o método Pechini (KIMINAMI, 2017), Sol-gel (HUSAIN, 2013), co-precipitação (SHARMA, 2009), solução aquosa (WU, 2009), deposição eletroquímica (JIA, 2014), síntese por reação de combustão (TORQUATO, 2013) etc.

Tomando a técnica de síntese por reação de combustão ou síntese auto-propagante como exemplo, sabe-se que ela é uma forma eficaz, de baixo custo e capaz de produzir nanomateriais. Capaz de atingir temperaturas moderadas, como 500°C , a reação de combustão contribui para eliminação de impurezas e garante a cristalização dos produtos formados. Também ocorre formação de grande quantidade de gases, que contribuem para dissipar parte do calor formado na reação. A estequiometria é baseada na valência total dos elementos oxidantes e redutores, como descrito por Jain et al (1981). Por meio desse método, diversos materiais têm sido sintetizados de forma simples e rápida. Dentre os parâmetros que podem ser variados na síntese por reação de combustão estão: a taxa de aquecimento, volume do cadinho, o tipo de combustível utilizado e a relação combustível-oxidante (JAIN, 1981; COSTA, 2009; SILVA, 2012)

Em relação ao procedimento tradicional de sinterização de cerâmicas, o mesmo vem sendo discutido em congressos e simpósios do mundo todo, principalmente com o objetivo de otimização dos processos e/ou alternativas de produção (MENEZES, 2007). Uma opção bastante viável é a sinterização através da energia de microondas. Através dessa técnica o aquecimento do material é volumétrico, ou seja, a energia de microondas transforma-se em calor dentro do material, resultando em um aumento de temperatura uniforme por todo o volume (SILVA, 2012); na sinterização convencional, ao contrário, tem-se o aquecimento do material da superfície para o interior (CALLISTER, 2010), o que pode gerar tensões térmicas podendo levar a falhas nas

peças. Logo, vantagens como redução nos tempos de processamento, diminuição de defeitos nas peças, maior taxa de densificação e economia de energia possibilitam a aplicação dessa técnica na indústria.

Posto isso, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo comparativo das propriedades magnéticas, estruturais e morfológicas de um material SMD, com matriz de óxido de Zinco dopada com íons de Cobalto em diferentes concentrações (0,04; 0,08; 0,15 mol de Co^{+2}), obtido através da técnica de reação por combustão, e, sinterizado por diferentes rotas de sinterização: forno convencional (800°C) a resistência, e forno microondas (aproximadamente 1000°C). A temperatura de 800°C foi escolhida baseada no trabalho de MORAES, 2018, em que essa temperatura mostrou melhores resultados para as propriedades elétricas e magnéticas do SMD de matriz de ZnO dopada com Ni^{+2} .

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo a obtenção de um Semicondutor Magnético Diluído, com matriz de óxido de zinco (ZnO), dopada com metal de transição Cobalto, formando o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, onde X varia de 0,04; 0,08 e 0,15 de mol Co^{+2} . A rota de síntese empregada foi a técnica de reação de combustão. Além disso, a sinterização por diferentes rotas de queima: forno tradicional e microondas, para análise comparativa das propriedades magnéticas, estruturais e morfológicas do material formado.

1.1.2 Objetivos específicos

- Produzir um material Semicondutor Magnético Diluído (SMD), o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, variando suas concentrações (x) de 0,04; 0,08 e 0,15 mol de Co^{+2} pela técnica de reação por combustão;
- Sinterizar os sistemas em estudo por microondas e forno resistivo convencional;

- Avaliar a eficiência da reação de combustão como método de síntese para SMDs, comparando com trabalhos similares reportados na literatura.
- Analisar e comparar o efeito das diferentes concentrações e das rotas de sinterização nas propriedades magnéticas, estruturais e morfológicas do material.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Materiais Semicondutores

O desenvolvimento de materiais semicondutores revolucionou a indústria tecnológica, permitindo o avanço da eletrônica e a criação de novos componentes em escala micro e nano. Um material semicondutor pode ser entendido como um intermediário entre um material condutor e um isolante, onde sua natureza elétrica é fortemente dependente de parâmetros como temperatura, estado eletrônico e impurezas.

A propriedade que especifica o caráter elétrico de um material é a condutividade elétrica (σ), a qual indica a facilidade de um material de conduzir corrente elétrica. Materiais metálicos são em sua maioria condutores, como Cobre, Ouro e Prata e possuem condutividade elétrica da ordem de $1,0$ a $630,0 \times 10^5 [(\Omega.m)^{-1}]$, enquanto que isolantes como vidro e borracha tem condutividade de $0,1$ a $1,0 \times 10^{-2} [(\Omega.m)^{-1}]$ (CALLISTER,2010).

Logo, a condutividade dos semicondutores se encaixa entre essas duas, podendo dar-lhes, temporariamente, a condição de isolantes, que a qualquer perturbação na estrutura, se transformam em condutores. Para entender como a propriedade elétrica se manifesta nesse caso, faz-se necessário entender como a condutividade elétrica se desenrola nos sólidos em geral. Existem inúmeras teorias, iniciadas no século XX, que estudaram a condução elétrica em sólidos, como o Modelo de Drude e a Teoria de Sommerfeld, mas a mais aceita atualmente é a Teoria de bandas dos sólidos. (LIBOFF, 1980)

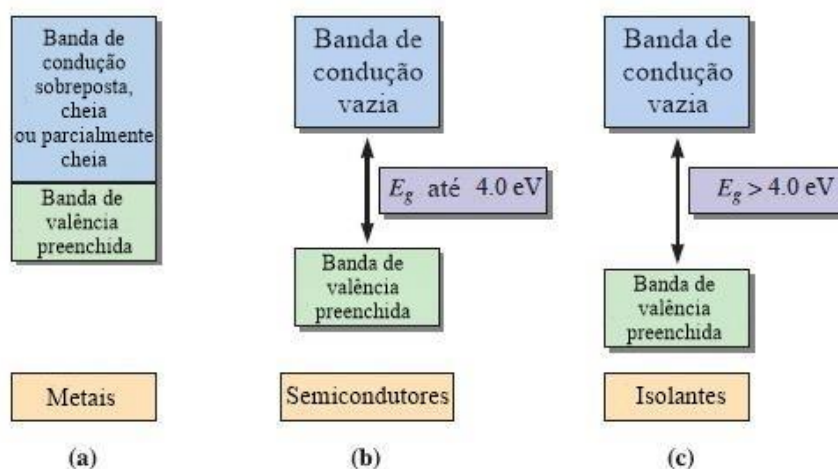
Em um átomo isolado, o que caracteriza a condução é o número de elétrons disponíveis nas camadas ou níveis eletrônicos mais energéticos. Entretanto, em um sólido, a proximidade dos átomos faz com que seus elétrons influenciem uns aos outros; assim, cada estado atômico na verdade será uma série de estados eletrônicos formada pela contribuição total de todos os níveis eletrônicos de todos os átomos presentes na rede. Essa é a definição de bandas de energia eletrônica. (CALLISTER, 2010)

Na teoria das bandas, assim como para um átomo isolado, existem regiões onde os elétrons podem ser encontrados, de energia permitida para eles, e outras em que eles não serão encontrados, ou não será permitido a eles tal estado.

Na teoria das bandas, existem: a banda de valência, aquela ocupada por elétrons semilivres, onde ocorre o acúmulo de lacunas e o transporte delas; a banda de condução, que é a região onde se dá o transporte dos elétrons, de energia superior a banda de

valência; a essa banda só é consentida a permanência de elétrons acima de um nível crítico de energia. Essa energia se chama Energia de Fermi (E_F); para isolantes e semicondutores, E_F se encontra dentro de um espaço proibido entre as duas bandas, em que, somente excedendo esse intervalo é que o elétron irá para a banda de condução. A isso se denomina *Gap* de energia, que é medido em elétron-Volt (eV) (SHACKELFORD, 2015). Na figura 1 abaixo estão apresentadas as estruturas de bandas dos materiais.

Figura 1. Estrutura de bandas eletrônicas. (a) Condutores; (b) Semicondutores; (c) Isolantes.



Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

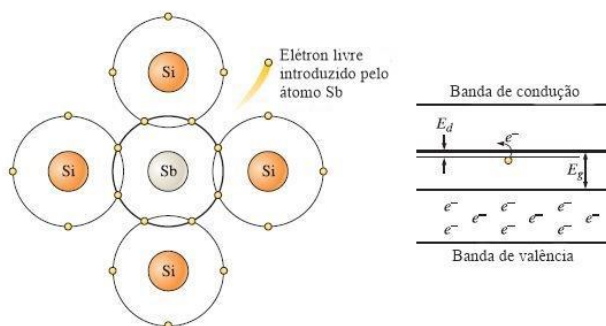
Materiais semicondutores possuem elevado interesse para aplicação na eletrônica devido a fácil manipulação de seus níveis energéticos, através da dopagem controlada de impurezas em suas estruturas (JACOBUS, 2008). Na verdade, há dois tipos de semicondutores, os que não necessitam de dopagem para apresentar comportamento semelhante à letra (b) acima, e os que se transformam em semicondutores quando dopados com determinados elementos. No primeiro caso, tem-se os semicondutores intrínsecos: Silício (Si, $E_g \cong 1,1$ eV); Germânio (Ge, $E_g \cong 0,67$ eV), ambos presentes no grupo 4B da tabela periódica. Além desses, existem compostos semicondutores formados por elementos dos grupos 2B e 6B (CdS, CdSe, HgCdTe, ZnO, entre outros); os elementos dos grupos III-V, como GaN, InP e GaAs (ASKELAND *et al.*, 2010). O arseneto de gálio (AsGa) também é amplamente utilizado na indústria optoeletrônica (COLOMBO *et al.*, 2009; BERROTH *et al.*, 1991; SCHOENBERG *et al.*, 1997).

A desvantagem dos semicondutores intrínsecos é a sua condutividade variar de forma exponencial com a temperatura, fazendo com que seja difícil trabalhar com esses tipos de materiais (ASKELAND *et al.*, 2010).

O segundo caso, de característica elétrica ditada pelos átomos de impureza, é chamado de semicondutividade extrínseca. Esses materiais são mais estáveis, mesmo em temperaturas de algumas centenas de graus acima da temperatura ambiente, isso os tornam mais fáceis de trabalhar e, conseqüentemente, mais utilizados na indústria (ASKELAND *et al.*, 2010). Nesse caso, se faz a dopagem proposital de impurezas, podendo ser do tipo *n* ou do tipo *p*.

Considerando o semicondutor intrínseco o Silício de valência igual a 4; quando dopado com uma impureza de valência igual a 5, um elétron ficará livre na estrutura, podendo se encaminhar para a banda de condução. Isto é, os elétrons são, nesse caso, os portadores majoritários de carga (CALLISTER, 2010). A Figura 2 mostra esses dopantes inserindo níveis energéticos logo abaixo da banda de condução, como é o caso dos elementos do Grupo VA (p.ex., P, As e Sb).

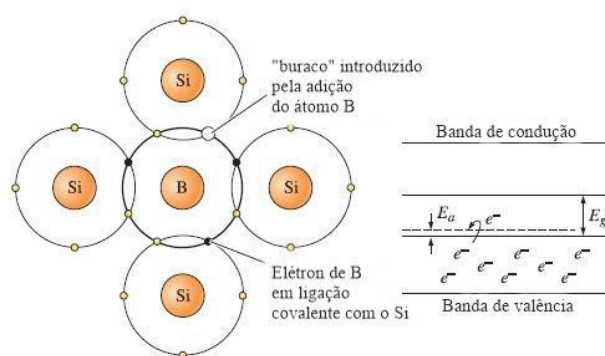
Figura 2. Alteração do *Gap* em um semicondutor tipo *n*



Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

Já o semicondutor tipo *p*, é produzido pela adição de uma impureza trivalente (Grupo IIIA, p. ex., Al, B, Ga), ao Silício ou Germânio, onde uma das ligações fica deficiente de um elétron. Cada átomo de impureza produz um nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, localizado um pouco acima da banda de valência. Logo, os portadores de carga para a banda de condução são os buracos ou lacunas (CALLISTER, 2010). Na Figura 3 é exibido o comportamento de um semicondutor tipo *p*.

Figura 3. Alteração do *Gap* em um semiconductor tipo *p*.



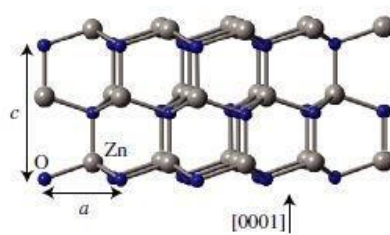
Fonte: ASKELAND, 2010. Adaptado.

2.1.1. Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um semicondutor conhecido de *bandgap* largo no valor de 3,37 eV (MORAIS, 2018) que tem atraído muito atenção recentemente devido ao avanço na tecnologia de sua conformação em filmes finos e nanofibras. Outras características como, sua grande energia de ligação, em torno de 60 meV, possibilitam sua aplicação como laser mesmo acima da temperatura ambiente. Possui semicondutividade tipo *p*, e, alguns artigos alegam ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. A respeito de sua estrutura, o óxido de zinco apresenta arranjo cristalino hexagonal Wurtzita, o qual tem que permanecer inalterada durante sua dopagem com impurezas magnéticas diluídas, já que ele já foi reportado como matriz SMD (DOGRA *et al.*, 2010). A Figura 4 mostra a estrutura cristalina do ZnO.

Todas essas vantagens, além da disponibilidade de cristais individuais de boa qualidade, tornam esse material de extremo interesse na área de ciência e engenharia de materiais. Isso pode ser notado pelo rápido aumento no número de publicações acerca do tema, o qual coloca o óxido de Zinco como protagonista em aplicações que vão desde a optoeletrônica até biomateriais (RAO & OKADA, 2014).

Figura 4. Estrutura do Óxido de Zinco tipo Wurtzita

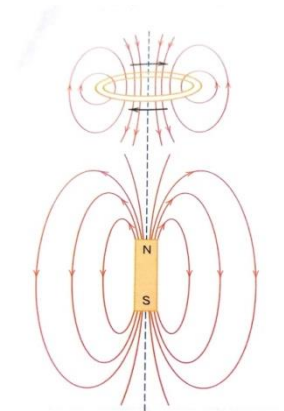


Fonte: JANOTTI, 2009. Adaptado.

2.2. Propriedades Magnéticas dos materiais

O magnetismo é o fenômeno físico associado à atração e repulsão dos materiais. Dessa forma, toda substância é afetada, em maior ou menor grau, por um campo magnético. Fazendo uma analogia com dipolos elétricos, existem os dipolos magnéticos, considerados pequenos ímãs com um pólo norte e um pólo sul, de forma que quando submetidos a um campo magnético, rotacionam-se na direção preferencial do campo. Vale salientar que as linhas de campo magnético gerado por forças magnéticas são produzidas pelo movimento de cargas elétricas, como correntes em uma bobina ou solenóide, por exemplo. A Figura 5 a seguir mostra o esquema de linhas de campo ao redor de uma corrente circular e de um ímã (CALLISTER, 2010).

Figura 5. Linhas de campo magnético.



Fonte: CALLISTER, 2010. Adaptado.

O campo magnético pode ser expresso de duas maneiras: a intensidade do campo magnético, designada por H (A.m-1), e a indução magnética, ou a densidade do fluxo magnético dentro de um material, dada por B , em Tesla (T). (SMITH, 2012).

A relação entre os dois pode ser descrita na equação 1 abaixo.

$$B = \mu H \quad (1)$$

Onde, μ é um parâmetro chamado de permeabilidade magnética, o qual quantifica a capacidade de um material ser magnetizado na presença de um campo (SMITH, 2012).

Outro indicador de propriedade magnética de um sólido é sua permeabilidade relativa: razão entre a permeabilidade do material e a permeabilidade no vácuo, que é

uma constante universal igual a $4\pi \times 10^{-7}$ H/m (Henry por metro). A equação 2 exibe a fórmula da permeabilidade relativa (CALLISTER, 2010).

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (2)$$

Em que, μ_r é a permeabilidade relativa e μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

A grandeza que representa o estado magnético de um material, macroscopicamente, é a magnetização (M) e pode ser relacionada com a intensidade do campo através da seguinte equação: (REZENDE, 2015)

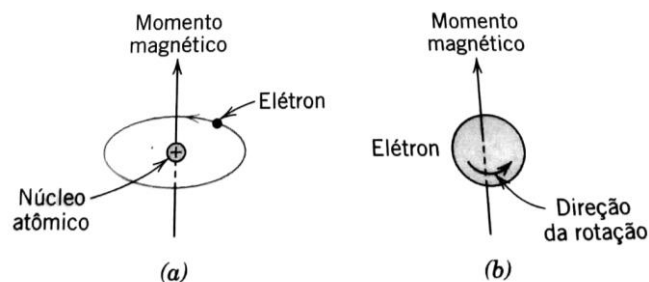
$$M = X_m H \quad (3)$$

Onde X_m é susceptibilidade magnética, definida como a resposta magnética do material a um campo aplicado H , caracterizada pelo comportamento de M . Respostas magnéticas fracas de materiais são frequentemente medidas em termos da susceptibilidade magnética. (SMITH, 2012)

O Momento magnético tem sua origem proveniente de duas fontes: o momento magnético orbital (gerado pelo movimento orbital do elétron) e o momento angular magnético gerado pelo spin dos elétrons (movimento rotacional em torno do seu próprio eixo), como apresentado na Figura 6. O Momento magnético total de um átomo é a contribuição vetorial de todos os momentos angulares dos elétrons (spin e orbital) (REZENDE, 2015).

Dessa forma, a soma total dos momentos individuais pode gerar materiais com propriedades magnéticas diferentes: os momentos podem se orientar de forma a cancelarem-se mutualmente, fazendo com que o átomo não apresente um momento magnético líquido. Materiais que não apresentam momentos magnéticos líquido são chamados de diamagnéticos. O outro resultado é um cancelamento parcial dos momentos dos elétrons, de modo que o material apresentará algum tipo de interação magnética. Nesse caso, a interação apresentada pelo material pode ser paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (FARIA *et al.*, 2005; CALLISTER, 2010; REZENDE, 2015; MORAES, 2018).

Figura 6. Fonte do momento magnético dos materiais. (a) Momento magnético orbital. (b) Momento magnético do *spin*.



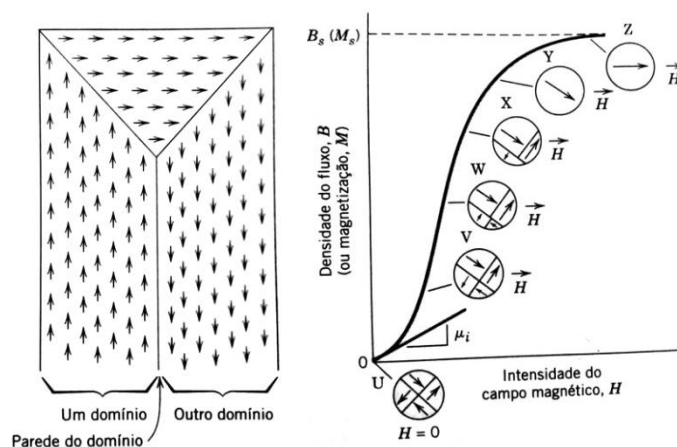
Fonte: CALLISTER, 2010. Adaptada.

2.2.1. Materiais ferromagnéticos e paramagnéticos

Materiais que apresentam uma alta magnetização à temperatura ambiente quando submetidos a um campo magnético externo são chamados de ferromagnéticos. À medida que a temperatura aumenta, a magnetização dos ferromagnéticos diminui até tornar-se nula em uma temperatura crítica T_c , chamada de Temperatura de Curie. Hoje em dia, sabe-se que esse tipo de material possui magnetização remanescente (M_R) mesmo na ausência de um campo externo. A explicação para isso é a interação forte entre os momentos vizinhos em um átomo. Portanto, o que promove essa magnetização espontânea é a interação de dipolos magnéticos que se alinham na direção do campo, e permanecem assim dentro de pequenas regiões chamadas de domínios (CALLISTER, 2010). Exemplos de materiais ferromagnéticos são os metais do grupo de transição, como Fe, Ni, Co, Mn, puros ou em ligas.

A Figura 7.(a) exibe uma representação esquemática de um domínio magnético no caso desses materiais. Em (b) observa-se uma histerese magnética, $M \times H$, onde se representa os domínios durante vários estágios da magnetização.

Figura 7. Características de materiais ferromagnéticos. (a) Esquema de domínios magnéticos. (b) Curva de magnetização de um material ferromagnético.

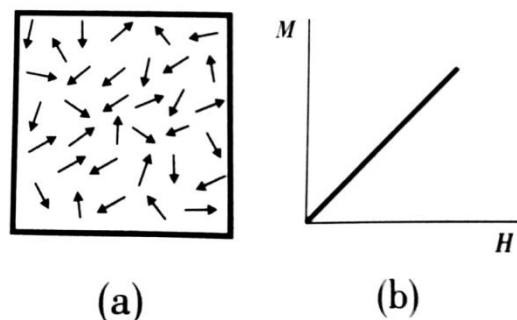


Fonte: CALLISTER, 2010. Adaptado.

O paramagnetismo é o fenômeno que ocorre em materiais que possuem momento magnético atômico permanente, mas isolados uns dos outros. Dessa forma, a presença de um campo produz uma pequena magnetização. E na ausência dele, a magnetização se torna nula. A Figura 8 ilustra um gráfico $M \times H$ de um material paramagnético, onde se vê que a sua susceptibilidade é sempre positiva (REZENDE, 2015).

Na letra (a) observa-se uma característica desses elementos, que é a livre mudança de direção de seus dipolos sem influenciar nos seus vizinhos. Em temperaturas finitas e ausência de campo magnético, seus dipolos permanecem desalinhados, ou seja, apontando em direções aleatórias. Já quando se aplica um campo, produz-se uma magnetização na direção do campo. Exemplos de paramagnetismo são metais de elementos não magnéticos, e isolantes dopados com átomos livres ou íons de elementos de transição (REZENDE, 2015).

Figura 8. Características de materiais paramagnéticos. (a) Comportamento dos dipolos na ausência de campo externo. (b) Variação de M com H .



Fonte: REZENDE, 2015. Adaptado.

2.3. Spintrônica e Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

A spintrônica é um novo campo de pesquisa que explora a influência do spin do elétron na condução elétrica. Fisicamente falando pode-se dizer que a tecnologia presente nos mais diversos dispositivos que compõem o mundo moderno é fundamentada na eletrônica, em que o fluxo de elétrons e os efeitos dele permitem o rápido desempenho de dispositivos. Em um mesmo equipamento tem-se o armazenamento de dados, que nada mais é do que uma gravação magnética capaz de guardar milhões de informações. Logo, tem-se não apenas o movimento dos elétrons para transportar informações, que formam os circuitos, mas também um banco de dados gravados em uma placa magnética, ou seja, duas partes integrando um espaço que deveria operar o seu máximo com o mínimo de recursos. Essa e outras limitações, como a quantidade de informações armazenadas e o alto consumo de energia, foram imprescindíveis para o desenvolvimento da Spintrônica (TORQUATO et al, 2013).

O principal obstáculo é a efetivação e fabricação de dispositivos baseados em spintrônica. Para superar essa dificuldade, a comunidade científica objetiva desenvolver um novo tipo de material que se baseia no magnetismo em vez do fluxo de corrente elétrica, para transporte de dados. Esses são os Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMDs) (JOSHI, 2016).

Os SMDs aliam propriedades semicondutoras e ferromagnéticas a temperatura ambiente, de modo que é possível manipular o *spin* e a carga dos elétrons, simultaneamente. Mas por não serem encontrados na natureza, são materiais desenvolvidos em laboratórios através da dopagem controlada de matrizes

semicondutoras, com íons ferromagnéticos, como metais de transição e terras raras. Se o dopante em pequena quantidade diluir-se na estrutura então ambas as propriedades podem ser mantidas. Alguns exemplos de semicondutores magnéticos diluídos estudados para aplicação em spintrônica são: arseneto de índio dopado com manganês (In,Mn)As (OHNO *et al.*, 1992), arseneto de gálio (Ga,Mn)As (OHNO *et al.*, 1996) e alguns semicondutores do grupo II-VI como óxido de titânio (MATSUMOTO *et al.*, 2001), sulfeto de zinco (ZHAO *et al.*, 2017) e óxido de zinco (MHANDI *et al.*, 2014).

O destaque vai para o óxido de zinco, que vem ganhando ênfase como um promissor SMD após os trabalhos de Dietl *et al* (DIETL *et al.*, 2001), que previu o comportamento ferromagnético desse material quando dopado com metais de transição. Citando casos, tem-se trabalhos de óxido de zinco dopado com diversos metais de transição (UEDA *et al.*, 2001) e terras raras (UNGUREANU *et al.*, 2007) (MORAES, 2018).

2.4. Síntese por reação de combustão

O método de síntese por reação de combustão é descrito como uma reação exotérmica, onde se utiliza a química dos propelentes e explosivos para promover uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como oxidantes e um combustível, como redutor (COSTA *et al.*, 2009). Um método para determinar a estequiometria da reação foi sugerido por Jain *et al* (JAIN *et al.*, 1981), que pode ser aplicado a sistemas com mais de dois componentes. É feito o cálculo da valência total dos oxidantes e redutores. Dessa forma, a reação estará balanceada quando a soma de todas as valências se anularem, como pode ser visto na equação 4.

$$\phi_e = 1 = \frac{\Sigma(\text{Quantidade de cada elemento oxidante} \cdot \text{suas valências})}{\Sigma(\text{Quantidade de cada elemento redutor} \cdot \text{suas valências})} \quad (4)$$

Onde, ϕ_e , denominado *coeficiente estequiométrico dos elementos*.

Esse método vem se desenvolvendo e tornando-se cada vez mais aplicável nos últimos anos, devido ao custo relativamente baixo, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e curto tempo de duração. Além do mais, produz pós cerâmicos de alta pureza e características nanométricas. Em comparação a outros métodos de síntese, este é capaz de atingir altas temperaturas, o que propicia a eliminação de impurezas voláteis. Porém a grande quantidade de energia térmica gerada

não é problema, pois durante a decomposição dos precursores há a formação de gases, o que contribui para dissipar parte dessa energia e evita que o material sofra aglomeração e crescimento excessivo de grão (COSTA *et al.*, 2009).

É uma reação inicializada por uma fonte externa de calor, fazendo com que uma reação exotérmica autossustentável muito rápida aconteça, resultando em um produto final rapidamente. Assim, nesse contexto, o presente trabalho utiliza do método de síntese por reação de combustão para obter pós cerâmicos de ZnO dopados com Co^{+2} .

2.5. Sinterização

2.5.1. Convencional

O processo de sinterização é um tratamento térmico que pode ser entendido como a coalescência de partículas de pó em uma estrutura predominantemente sólida por meio de difusão atômica, a qual é responsável por unir partículas e tornar o material íntegro. A aplicação de materiais cerâmicos é fortemente dependente dessa etapa, pois é ela que garantirá a integridade mecânica da peça.

O mecanismo de sinterização convencional utiliza de um forno elétrico ou a gás para aquecer o material, começando pela sua superfície e, em seguida, através de processos de convecção e condução, aquecendo o interior do corpo cerâmico. Atualmente utiliza-se a técnica de sinterização convencional rápida, a qual conduz a elevadas densificações e menor tamanho de grão em um curto período de tempo. Porém algumas dificuldades podem limitar seu uso, como o desenvolvimento de tensões decorrentes de gradientes térmicos gerados durante o aquecimento da peça. A consequência disso é o surgimento de trincas e o comprometimento das propriedades mecânicas. Além disso, gradientes térmicos podem gerar heterogeneidades microestruturais devido ao crescimento irregular dos grãos. (SILVA *et al.*, 2012)

2.5.2. Microondas

A utilização da energia de microondas é usada há muitos anos nos processamentos de materiais, como: reticulação de borrachas, cura de resinas, secagem de cerâmicas, imobilização de resíduos, etc. Porém só há alguns anos é que emergiu como técnica de sinterização. A irradiação por microondas permite que a energia seja transformada em calor dentro do material, produzindo aquecimento volumétrico homogêneo em toda a peça. Tal característica permite a sinterização de peças grandes a

elevadas temperaturas em curto período de tempo com baixos índices de gradientes térmicos, comparativamente a técnica convencional. (KARAYANNIS, 2016)

Menores tempos de processamento para atingir elevadas temperaturas implica em redução do gasto energético. Além dessa vantagem econômica, pesquisas recentes de FIRIHU, 2016, mostram que há uma intensificação das taxas de densificação do material.

No entanto, dificuldades podem surgir caso o material não absorva as microondas a baixas temperaturas e/ou baixas frequências (inferiores a 2,45 GHz). Considerando que equipamentos de microondas comerciais atuam de 912 MHz e 2,45 GHz, aumentar a potência de irradiação não é uma solução, além do que pode acarretar gradientes de temperatura mais acentuados, excitação dos gases presentes na câmara do forno, com formação de descargas elétricas, “thermal runaway” descontrolado, geração de trincas e até destruição da amostra. (SILVA et al, 2016).

Como resposta a isso, desenvolveu-se o método de sinterização híbrida com microondas (“*microwave hybrid heating – MHH*”). Essa técnica é usada para processar materiais transparentes a energia de microondas a baixas temperaturas, como é o caso das cerâmicas. Através desse processo, há possibilidade de distribuição homogênea de temperatura por toda a peça, durante sua sinterização em alta temperatura. Ressalta-se ainda que não somente para sinterizações se aplica esse método híbrido, mas para diversas outras áreas também, como área de catálises, indústria alimentícia, etc. (SILVA et al, 2012)

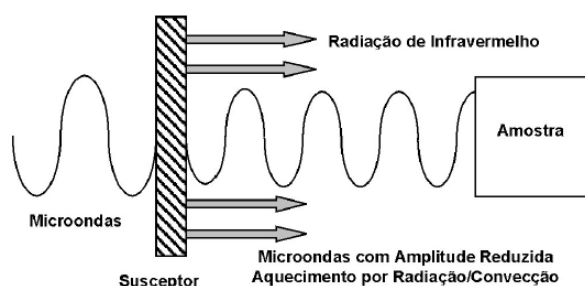
Existem duas formas de proceder o aquecimento híbrido: através de um sistema de aquecimento externo, usando-se arranjos de aquecimento convencionais como resistências elétricas, sistemas de indução, queima de gás natural, etc. Essa é a forma mais estudada para aplicação em fornos industriais por possuir maior eficiência energética. A outra forma, que foi a empregada neste trabalho, é o aquecimento através de um suceptor. (SILVA et al, 2012)

O material suceptor irá aquecer a amostra a baixas temperaturas e na frequência disponível comercialmente até atingir uma temperatura mais elevada (que varia de material para material); a partir daí a peça começa a absorver a energia de microondas mais eficientemente e aquece rapidamente. Podem existir dois tipos de susceptores: os consumidos durante o processo e os permanentes. Esse último tipo de suceptor absorve a radiação de microondas e transfere calor para a peça até que esta atinja sua temperatura crítica. Logo, vai haver duas fontes de aquecimento para a peça: o

aquecimento volumétrico por meio das microondas e o calor fornecido (radiação de infravermelho e correntes de convecção, ou condução) pelo susceptor. Todas essas formas de transferência de energia produzem uma distribuição mais uniforme de temperatura, que por sua vez reduz tensões térmicas e produz uma microestrutura mais uniforme. A Figura 9 ilustra o procedimento de sinterização híbrida com o uso de susceptores. (SILVA et al, 2012)

Logo, por exibir vantagens como economia de energia, otimização do processo, redução do equipamento, tem-se uma alternativa ambientalmente viável para aplicação no campo industrial.

Figura 9. Sinterização híbrida por microondas com o uso do susceptor.



Fonte: SILVA et al, 2012.

3. Metodologia

3.1. Materiais e métodos

Na síntese por reação de combustão dos sistemas de ZnO dopados com Co^{+2} , com distintas concentrações (0,04; 0,08 e 0,15), foram utilizados nitratos como reagentes e fornecedor de íons metálicos, e uréia como combustível, como mostra a Tabela I. Todos os componentes são da marca VETEC com 98% de pureza.

Tabela I. Informações dos Reagentes

Reagente	Fórmula	Massa molar (g/mol)
Nitrato de Zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,49
Nitrato de Cobalto hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,93
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06

Fonte: Dados da autora, 2018.

3.2. Procedimento experimental

As reações foram feitas com base na teoria dos explosivos e propelentes, descrita por Jain *et al* (JAIN *et al.*, 1981). A estequiometria da reação é feita considerando a quantidade *n* de combustível que deverá ser usada para balancear a reação, com as quantidades dos outros reagentes determinadas pelo produto a ser obtido. A tabela II apresenta os sistemas e quanto de cada reagente será utilizado para obter a proporção de cada íon de Co^{+2} (0,04; 0,08; 0,15).

Tabela II. Descrição dos sistemas

Denominação	Sistemas	Quantidade de Nitrato (mol)	
		Zn	Co
C1	$\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$	0,96	0,04
C2	$\text{Zn}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}$	0,92	0,08
C3	$\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$	0,85	0,15

Fonte: Dados da autora, 2018

O número de mols de uréia a ser utilizado foi deduzido a partir do cálculo do número de oxidação (Nox) dos elementos reagentes individuais presentes na reação, ou

seja, soma-se o Nox de cada elemento e iguala o resultado a zero, como mostrado no exemplo abaixo, com o sistema C1, com 0,04 de Co^{+2} .

- Zn: Co – 0,4

$0,92 [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 0,04 [\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + n [\text{CO}(\text{NH}_2)_2] \rightarrow \text{Zn}_{0,96} \text{Co}_{0,04} \text{O} +$
Gases de combustão

Os gases gerados durante a reação são: gás carbônico (CO_2), nitrogênio (N_2) e vapor d'água (H_2O).

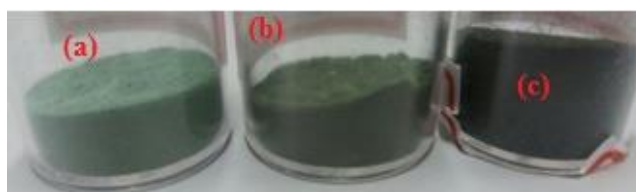
Escrevendo a equação aplicando o Nox dos elementos tem-se:

$$\begin{aligned} \rightarrow & 0,92 [(+2) + (-6 \times 2)] + 0,04 [(+2) + (-6 \times 2)] + n [(+4) + (-2) + (+4)] = 0 \\ \rightarrow & -10 + 6n = 0 \\ \rightarrow & n = 1,66 \end{aligned}$$

Logo, a quantidade de uréia a ser utilizada foi de **1,66 mols**, e será a igual para todos os sistemas de óxido de Zinco dopados com metais de transição de Nox +2, quando mantida a proporção de cátions metálicos (soma igual a 1 mol).

Uma vez acertadas as medidas dos reagentes e combustíveis, a mistura é feita em um cadinho de sílica, aquecido por uma resistência elétrica com temperatura de, aproximadamente, 500°C até atingir a ignição. O produto da reação, um pó de coloração esverdeada, é seco em forno mufla a 500°C durante 5 minutos e então desaglomerado em peneira de malha 325 mesh (abertura de $45\mu\text{m}$). Na figura 10, pode-se ver as amostras C1, C2 e C3.

Figura 10 Amostras em formato de pó. (a) C1; (b) C2; (c) C3

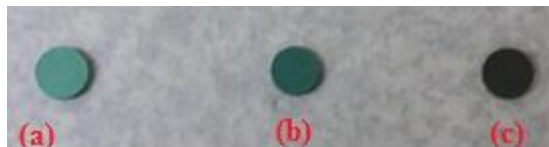


Fonte: Dados da autora. 2018.

Os sistemas a serem sinterizados foram prensados em forma de pastilhas por uma pressão uniaxial de carga 254 MPa (2 toneladas em matriz de 10 mm de diâmetro)

durante um minuto, aliviada a carga, e então prensadas novamente. A seguir, na Figura 11, estão apresentadas as pastilhas.

Figura 11. Amostras em formato de pastilhas. (a) C1; (b) C2 e (c) C3



Fonte: Dados da autora. 2018

A primeira via de sinterização foi em forno a resistência convencional, com duas horas de queima no patamar de 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento dentro do forno até a temperatura ambiente. A figura 12 abaixo exhibe o forno da marca FORTELAB utilizado nesse trabalho.

Figura 12. Forno a resistência.



Fonte: Dados da autora. 2018

A segunda rota de sinterização efetuou-se em um forno de microondas doméstico adaptado em laboratório e com o acoplamento de outro motor, somando dois motores de 800 W cada. Operando em sua potência máxima por 15 minutos, a queima teve prosseguimento com o resfriamento dentro do forno até a temperatura ambiente. A máxima temperatura medida, utilizando-se um pirômetro, foi de 1000°C aproximadamente. Na figura 13, pode-se ver o microondas utilizado para a queima das amostras. Outras peças fundamentais que permitiram o aquecimento híbrido dos materiais foram: o suscepter e uma caixa isolante de lã de vidro.

Figura 13. Microondas. (a) Microondas; (b) Susceptor; (c) Caixa de lã de vidro.



Fonte: Dados da autora. 2018

Na tabela III abaixo estão listadas as denominações das amostras levadas ao forno convencional (P1) e das amostras levadas ao forno microondas (P2).

Tabela III. Denominação das amostras sinterizadas por duas rotas: forno convencional e forno microondas.

Amostras em pó	Sistemas	Denominação das amostras sinterizadas	
		Forno convencional	Forno Microondas
C1	$\text{Zn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}$	C1P1	C1P2
C2	$\text{Zn}_{0,92}\text{Co}_{0,08}\text{O}$	C2P1	C2P2
C3	$\text{Zn}_{0,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}$	C3P3	C3P2

Fonte: Dados da autora, 2018.

3.3. Caracterizações

3.3.1. Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica de análise estrutural de materiais cristalinos, onde os raios X produzidos no equipamento são incididos no material da amostra com a intenção de, a partir da difração e do ângulo de difração com que os raios

incidem na amostra, identificar a estrutura cristalina do material e avaliar possíveis distorções devido à presença de impurezas. (LENG, 2016)

Para entender o fenômeno de difração é necessário que se explique o conceito de interferência de ondas: quando duas ondas de mesmo comprimento de onda se deslocam na mesma direção, elas podem somar-se ou cancelar-se, o que depende da diferença de fase entre elas. Se for de $n\lambda$, elas estarão em fase e ocorrerá interferência construtiva, e quando for de $n\lambda/2$, elas não estarão em fase e a interferência será destrutiva. Quando a diferença for de $n\lambda$, os feixes de radiação insididos no material cristalino de estudo serão difratados pelos planos cristalográficos presentes, caso seja satisfeita a seguinte lei: $n\lambda=2d \sin\theta$, conhecida como Lei de Bragg, em que “d” é o espaçamento entre os planos e “ θ ” o ângulo de incidência dos raios X com o plano. Conhecendo o espaçamento dos planos (parâmetros de rede), o ângulo de contato e o comprimento de onda da radiação, pode-se reconhecer o material cristalino tratado e então comparar com o banco de dados (CALLISTER, 2010)

No presente trabalho, foi usado o difratômetro SHIMADZU XRD-6000 do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba, na faixa 2θ de 30-75°, com varredura de 2°/min, passo de 0,02°, radiação $K\alpha$ de Cobre (1,5406 Å), voltagem 40 kV e corrente de 30 mA. A difratometria de Raios X foi feita para identificar a estrutura Wurtzita do óxido de Zinco e avaliar o efeito da dopagem, através dos deslocamentos dos picos nas posições 2θ em relação ao óxido de Zinco puro.

3.3.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) analisa, qualitativamente e quantitativamente, os elementos químicos presentes em uma amostra a partir de raios X característicos emitidos da própria amostra após ser irradiada por feixes de alta energia. Há duas maneiras de se detectar os raios X: através do comprimento de onda com que são emitidos, técnica chamada de dispersão por comprimento de onda, ou *Wavelength Dispersive Spectroscopy* (WDS); ou através da energia de raios X emitida, a chamada espectroscopia de energia dispersiva, ou *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). (LENG, 2016)

A principal diferença entre o WDS e o EDS é o sistema de detecção de raios X. O WDS usa um cristal para difratar o comprimento de onda específico de acordo com o ângulo incidente e o plano cristalográfico do material. Ou seja, os raios X emitidos do

material atingem o cristal e são difratados para um detector, onde podem ser identificados e quantificados. Já o EDS não possui um cristal difrator, apenas um detector de fótons, usualmente um diodo Si(Li), que separa os raios X característicos de acordo com suas energias. (LENG, 2016)

A técnica utilizada nesse trabalho foi a de dispersão de comprimento de onda (WDS), do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba, onde o equipamento operou na análise de óxidos.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar a interação de elétrons com a superfície da amostra para gerar uma imagem. Tais elétrons “varrem” uma área da amostra e emitem sinais para um detector e a partir daí a imagem é gerada. Pela modernidade tecnológica e fácil manuseio comparado a outros microscópios eletrônicos, o MEV é o tipo de microscopia eletrônica mais amplamente usada. Possui vantagens como: imagens obtidas com grande profundidade de campo e alta resolução, com aparência tridimensional, o que facilita sua interpretação; possuem aquisição de sinais digitais, possibilitando o processamento desses sinais e a manipulação das imagens geradas. (BRANDON & KAPLAN, 2016)

Para a observação morfológica dos sistemas em pó e sinterizados, foi efetuada uma microscopia eletrônica de varredura no equipamento de modelo LEO 1430. do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba. Em virtude de serem materiais cerâmicos, as amostras passaram primeiramente por recobrimento de ouro, pelo Metalizador da marca EMITECH, durante 3 minutos, sob vácuo de 4×10^{-1} mbar e corrente elétrica de 25 mA.

3.3.4. Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A caracterização magnética através da magnetometria de amostra vibrante mede a magnetização do material quando submetido a um campo magnético até a saturação do mesmo. O equipamento utilizado para o respectivo ensaio conta com uma amostra padrão de níquel, elemento ferromagnético com propriedades magnéticas conhecidas, para fazer a calibragem do instrumento. Após essa etapa, o material de estudo é posicionado entre 4 bobinas e exposto a um campo pré-determinado. Por meio dessa análise é possível verificar, qualitativa e quantitativamente, propriedades magnéticas

como Magnetização máxima atingida ($M_{\text{máx}}$), Magnetização remanescente (B_r), Campo coercitivo (H_c), Permeabilidade (μ), Susceptibilidade (χ_m), entre outros.

O procedimento em questão foi feito pelo magnetômetro VSM LakeShore Model 7404, em temperatura ambiente de 300 K, com campo aplicado de 10 kOe e taxa de 5 Oe/s. A Figura 14 mostra o magnetômetro empregado, o qual pertence ao Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Figura 14. VSM utilizado para obtenção das curvas de magnetização



Fonte: Dados da autora. 2018.

3.3.5. Espectroscopia no Ultra-Violeta e Visível (UV-VIS)

A Espectroscopia *Uv-Vis* é uma técnica analítica usada para determinar espécies moleculares inorgânicas, orgânicas e bioquímicas em diversos tipos de materiais. Utiliza-se do espectro de absorbância de luz no comprimento de onda do ultravioleta e visível (190 nm – 800 nm) para identificar e quantificar a presença dos componentes. Além disso, também pode ser utilizada para determinação do *band gap* de materiais da seguinte forma: a absorção de radiação eletromagnética nessas regiões resulta em transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado e a energia absorvida é exatamente a diferença entre esses níveis. Ou seja, o *band gap*, o espaçamento entre bandas de energia.

O *band gap* pode ser determinado pelo método de Tauc, descrito por J. Tauc (TAUC, 1968). Através do espectro de absorbância do material estima-se a absorção de energia e transições eletrônicas. O método de Tauc é dado pela Eq. 5.

$$(h\nu \cdot \text{abs})^n = A (h\nu - E_g) \quad (5)$$

Onde:

$h\nu$ é a energia dos comprimentos de onda, dada em elétron-volt (eV), abs é o espectro de absorbância, E_g é o *band gap* a ser determinado, e A é um parâmetro de proporcionalidade. O valor do índice n é determinado pelo tipo de transição eletrônica dos elétrons do material. Para transições diretas, n assume o valor de 2. Para transições indiretas, n é 1/2 (MEINERT *et al.*, 2013).

Plotando o lado esquerdo da Eq.(5) no eixo y e a energia $h\nu$ no eixo x, é obtido um gráfico que apresentará comportamento linear, próximo da absorção que corresponde ao *gap* material. O valor do *band gap* é obtido através da extrapolação da região linear do gráfico, até que o eixo x seja cortado. Nesse caso, a Eq. (5) se iguala a zero, resultando em E_g sendo igual ao valor da energia $h\nu$.

$$(h\nu \cdot \text{abs})^n = 0 = A (h\nu - E_g) \quad (6)$$

(MORAIS, 2018)

No presente trabalho, foi utilizado o espectrofotômetro SHIMADZU UV-2550, do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba, com comprimentos de onda de 200-900nm para a caracterização descrita acima.

4. Resultados e Discussões

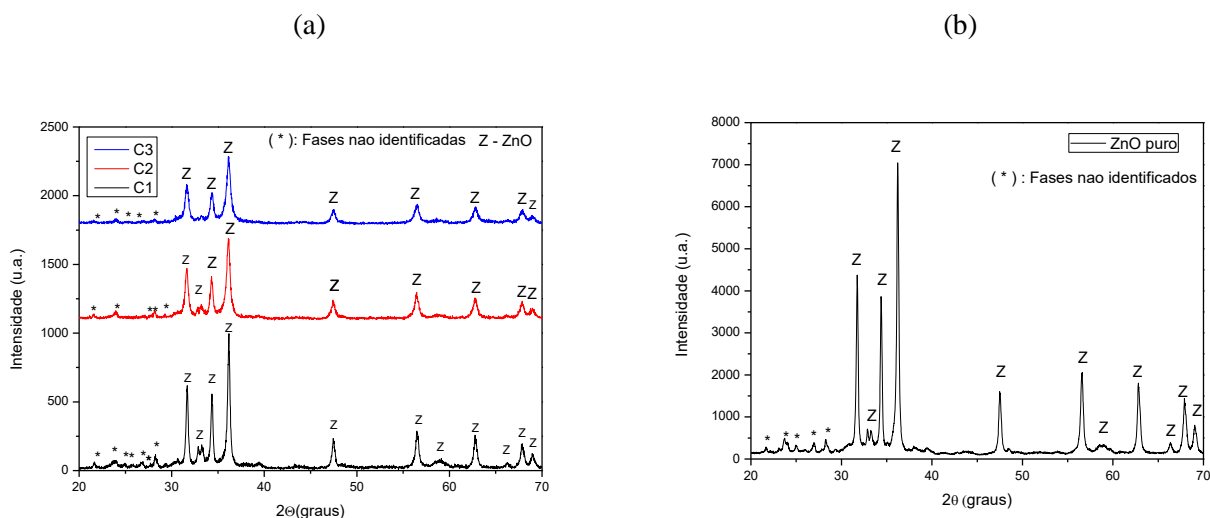
4.1 Difração de Raios X (DRX)

Os primeiros resultados são referentes às difratometrias de Raios X. A estrutura cristalina mais estável do ZnO, à temperatura e pressão ambiente, é a do tipo wurtzita, apresentando arranjo hexagonal compacto. O resultado obtido na Figura 15(a) mostra os picos de difração do óxido de Zinco na faixa de 20 a 70° (ICSD - Ref. Code 89-1397) para os sistemas de ZnO dopados com 0,04 (C1), 0,08 (C2) e 0,15 (C3) mol de Co^{+2} , que coincidem com os encontrados na literatura nos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202), com grupo espacial $P6_3mc$. No entanto, houve a diminuição de intensidade dos picos quando comparados ao do difratograma de ZnO puro (Figura 15 (b)), o que pode ser atribuído a presença dos íons Co^{+2} na rede. Quanto maior sua concentração, menor o sinal de intensidade mostrado. Porém, como não foi

verificada a formação de fases de Cobalto metálico, constata-se a diluição deste elemento na matriz, logo, produzindo uma solução sólida com o ZnO.

Picos de pequena intensidade nos difratogramas, entre 20° e 30° , são referentes a fases não identificadas, mas que podem ser atribuídas a resíduos dos reagentes utilizados durante a reação de combustão.

Figura 15.(a) Difratogramas de Raios X para os sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ para cada teor de Co^{+2} incorporado. (b) Difratograma do ZnO puro.

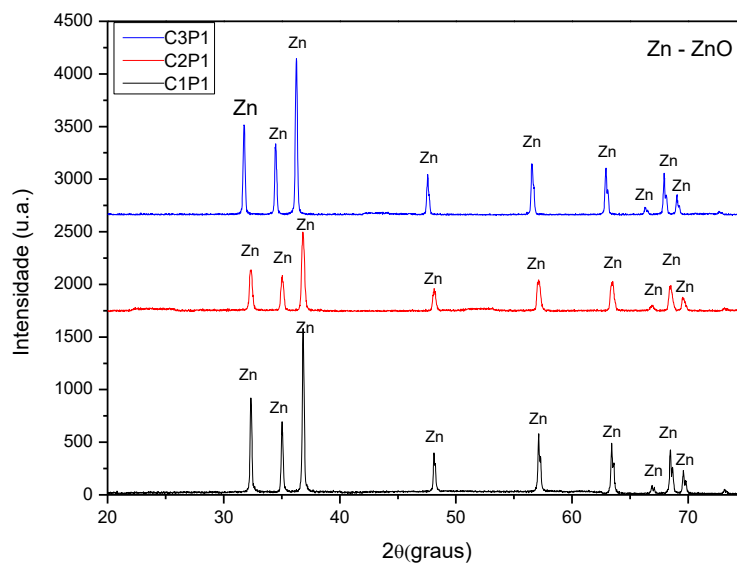


Fonte: Dados da autora. 2018.

As Figura 16 e 17 mostram os difratogramas após sinterização dos sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ (0,04;0,08 e 0,15 mol de Co^{+2}), denominados de C1, C2 e C3, respectivamente. A primeira imagem traz as amostras sinterizadas em forno convencional (P1), e a segunda imagem os sistemas sinterizados em microondas (P2). Semelhante aos respectivos pós não sinterizados, todas as unidades apresentaram diminuição da intensidade do sinal com o aumento da concentração do dopante, mostrando sua influência na rede. Também não houve formação de fases de Co^{+2} , pressupondo sua diluição na matriz. Não há distinções significativas entre os DRXs das amostras sinterizadas em forno convencional a 800°C e os das amostras sinterizadas em microondas a, aproximadamente, 1000°C .

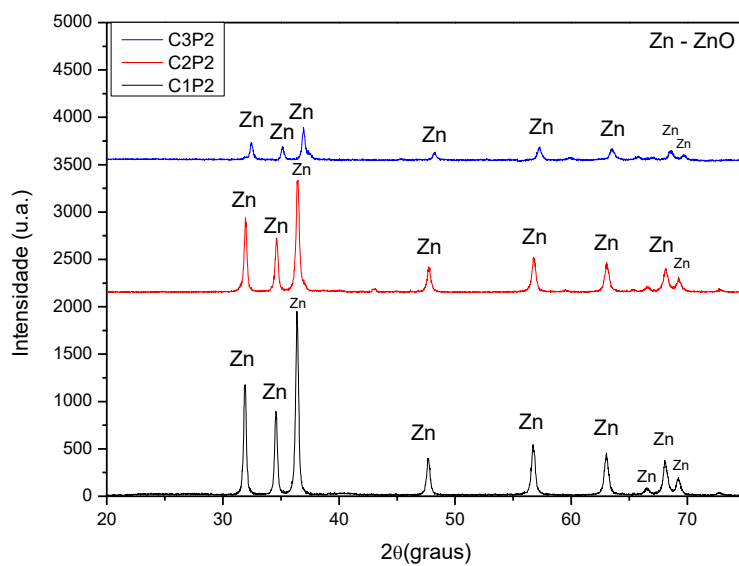
Percebe-se que nos sistemas sinterizados não há formação de picos na faixa de 20° a 30° , como no caso dos sistemas em pó, mostrando o efeito da queima na volatilização dos resíduos.

Figura 16. Difratomogramas dos Sistemas Sinterizados em forno convencional (P1). C1= 0,04; C2=0,08; C3=0,15



Fonte: Dados da autora, 2018

Figura 17. Difratomogramas dos Sistemas Sinterizados em forno microondas (P2). C1= 0,04; C2=0,08; C3=0,15



Fonte: Dados da autora, 2018

4.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

Para comprovar a composição química das amostras foi realizado o ensaio de fluorescência de Raios X, onde é exibido o percentual de óxidos presentes em cada um dos sistemas. A tabela II abaixo traz esses resultados.

Para a amostra C1, dopada com 0,04 mol de Co^{+2} , a reação formou aproximadamente 4% de Co_2O_3 , com 3,758% na prática. Porém também é observada a presença de várias impurezas, tais quais: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e NiO . Na amostra C2, dopada com 0,08 mol de Co^{+2} , houve a formação de 7,38% de Co_2O_3 , quase o valor teórico de 8%, enquanto que a quantidade de impurezas foi menor nesse caso. Na amostra C3, houve formação de 14,175% de Co_2O_3 , também um valor próximo ao teórico de 15%. O percentual do dopante nas amostras foi ligeiramente menor do que o esperado devido a quantidade de impurezas, devidamente quantificadas na tabela, que variaram em torno de 0,034% a 0,274%. A presença de impurezas nos sistemas provavelmente se deve às contaminações no momento do preparo dos mesmos, como contaminação do cadinho por exemplo.

Tabela IV. Composição das amostras em porcentagem

Componentes	Sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$		
	Amostra C1 X=0,04 mol	Amostra C2 X=0,08 mol	Amostra C3 X=0,15 mol
ZnO	95,578%	92,294%	85,504%
Co_2O_3	3,758%	7,380%	14,175%
SiO_2	0,274%	0,194%	0,12%
Al_2O_3	0,180%	-	-
Fe_2O_3	0,097%	0,088%	0,073%
Cr_2O_3	0,076%	-	-
NiO	0,034%	0,041%	0,048%
SO_3	-	-	0,076%

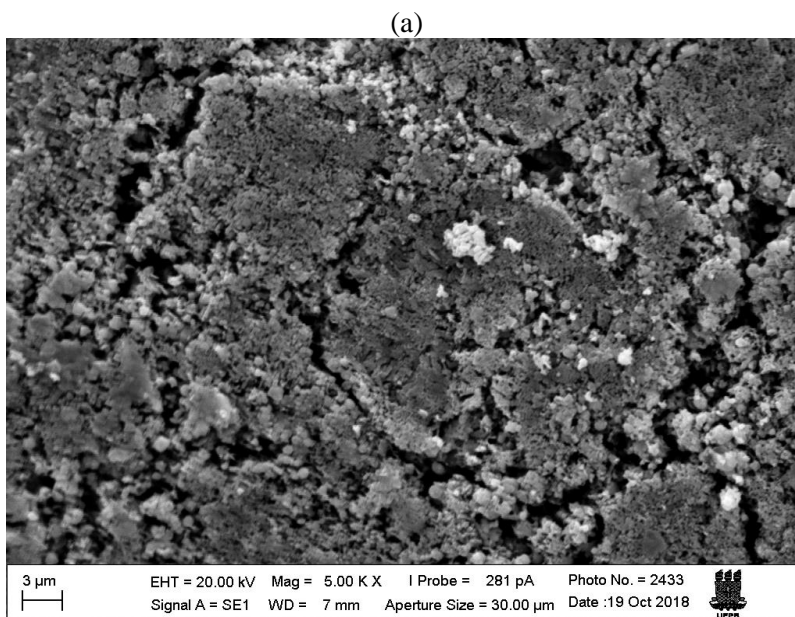
Fonte: Dados da autora, 2018.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

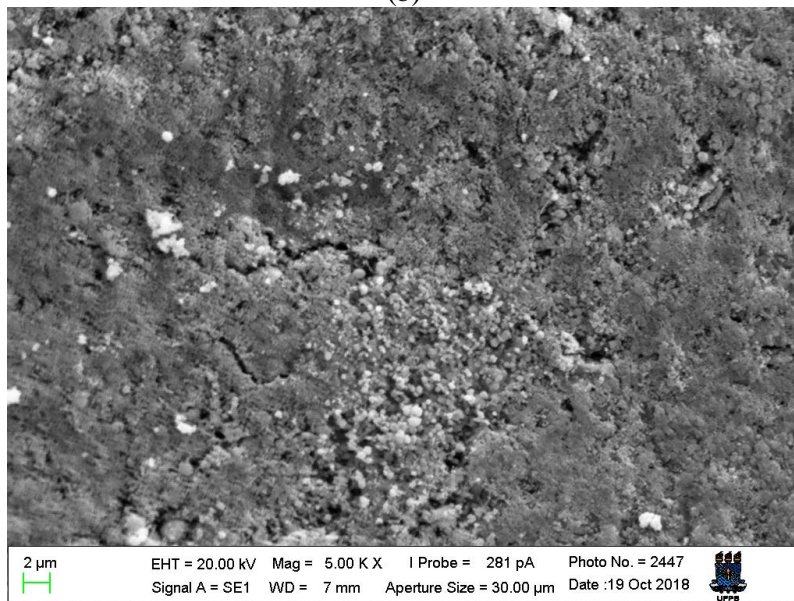
Na figura 18 abaixo estão apresentadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos sistemas sinterizados em forno convencional. A amostra com 0,04 mol de Co^{+2} , mostra mais vazios e desunião entre as partículas do que as demais. Como essas amostras foram queimadas a 800°C , a temperatura não foi suficiente para consolidar as pastilhas. Além disso, outra explicação para esses vazios na estrutura, podem ser falhas no processo de conformação por prensagem dessa peça especificamente, ou seja, falha operacional, já que o modo de conformação e os parâmetros do mesmo influenciam muito na taxa de sinterização.

A figura 19 mostra imagens referentes aos sistemas sinterizados em microondas. Nesse caso houve mais união entre as partículas, sendo o sistema com 0,04 mol de Co^{+2} a exceção, pois novamente apresentou, aparentemente, mais vazios na imagem. Comparando a morfologia dos sistemas sinterizados em forno convencional e em microondas, sabe-se que no primeiro caso usou-se temperatura de 800°C , o que pode não ter sido suficiente para unir todas as partículas; já no segundo caso, usou-se temperatura de 1000°C , aproximadamente. Apesar das amostras não terem passado por um patamar de isoterma dentro do microondas, essa rota de queima mostrou-se tão eficaz quanto a queima tradicional para produzir morfologia, visivelmente, compactado.

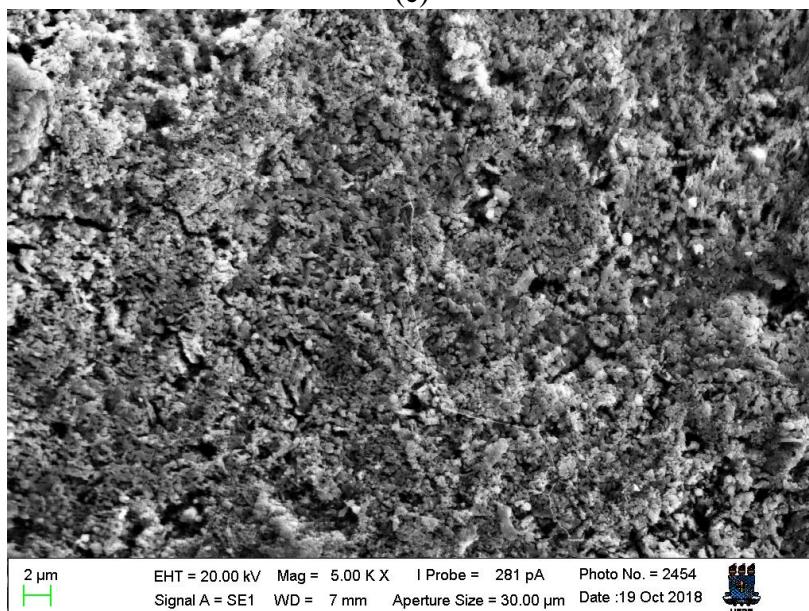
Figura 18. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sinterizadas em forno convencional do sistema de ZnO dopado com (a) 0,04 mol de Co^{+2} ; (b) 0,08 mol de Co^{+2} ; (c) 0,15 mol de Co^{+2}



(b)



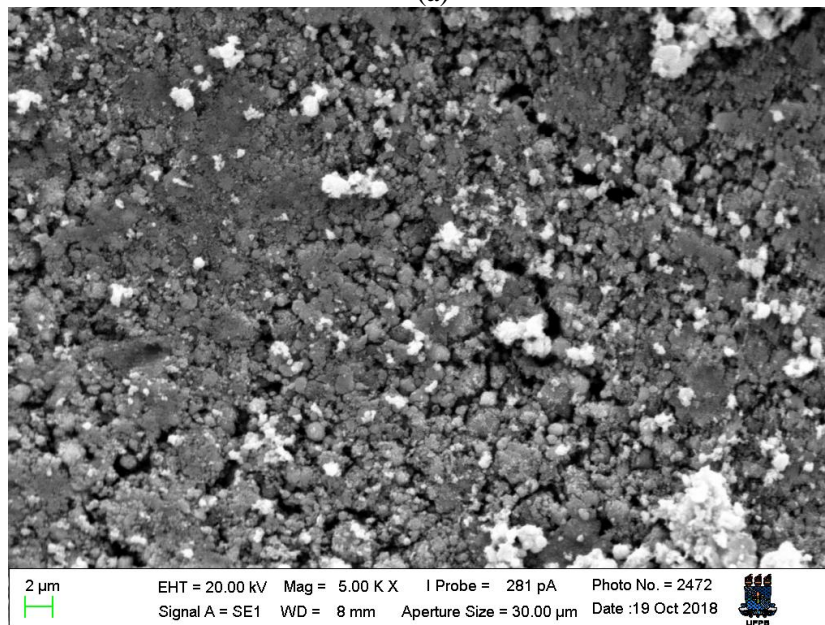
(c)



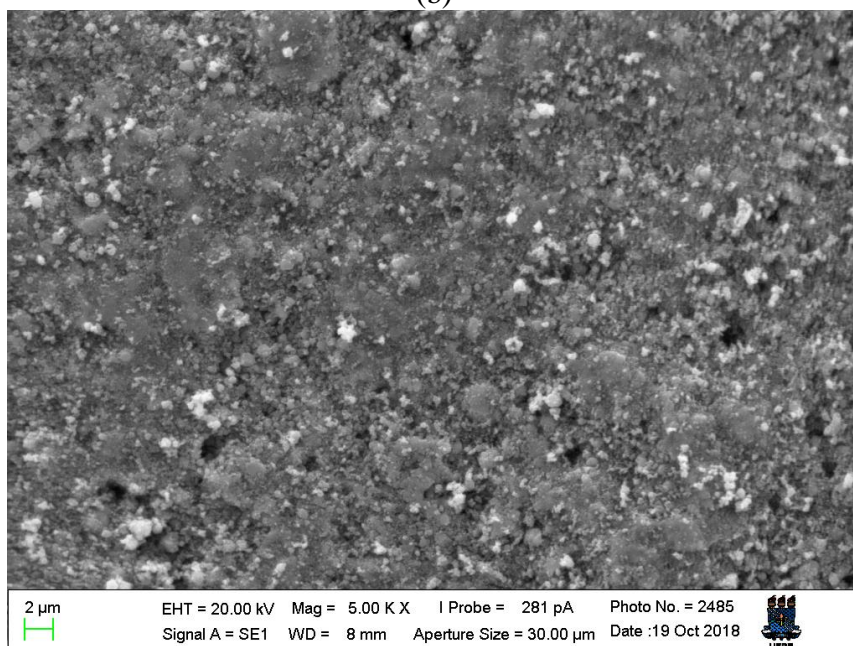
Fonte: Dados da autora, 2018.

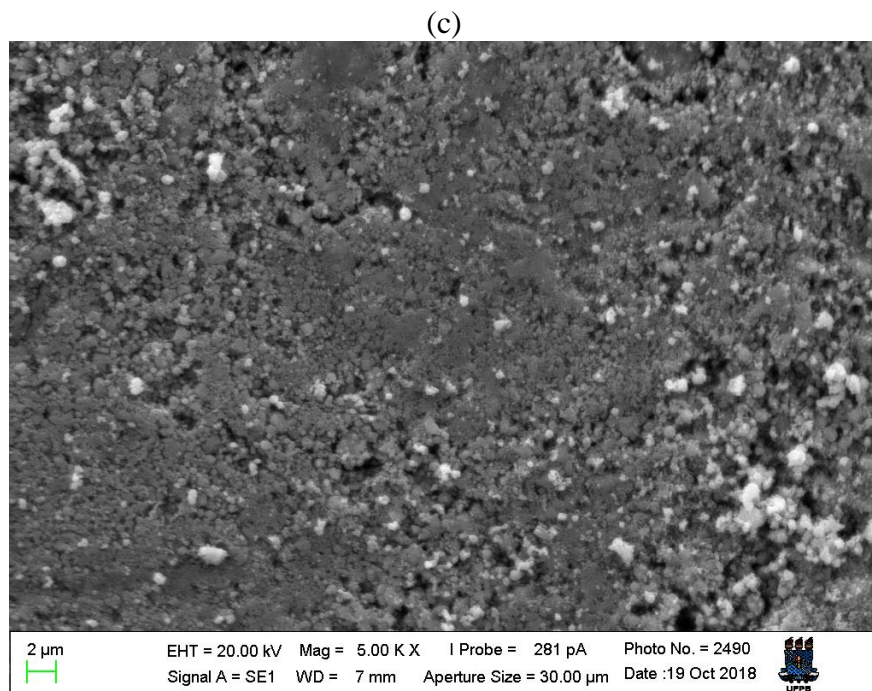
Figura 19. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sinterizadas em microondas do sistema de ZnO dopado com (a) 0,04 mol de Co^{+2} ; (b) 0,08 mol de Co^{+2} ; (c) 0,15 mol de Co^{+2}

(a)



(b)



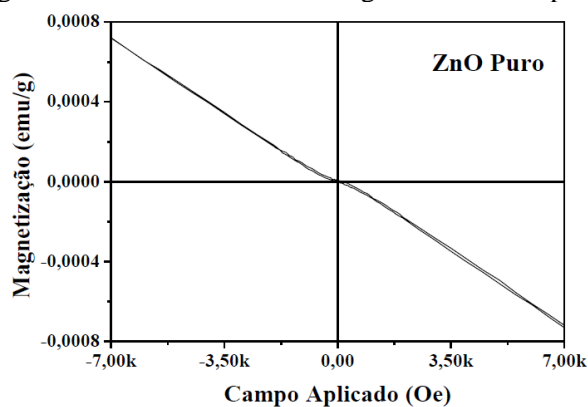


Fonte: Dados da autora, 2018.

4.4. Curvas de Magnetização e Parâmetros Magnéticos (VSM)

A Figura 20 exibe a curva de magnetização do ZnO puro, o qual possui forte característica diamagnética, ou seja, a matriz óxida vai apresentar magnetização no sentido oposto ao do campo aplicado.

Figura 20. Curva de histerese magnética do ZnO puro.



Fonte: MORAES, 2018.

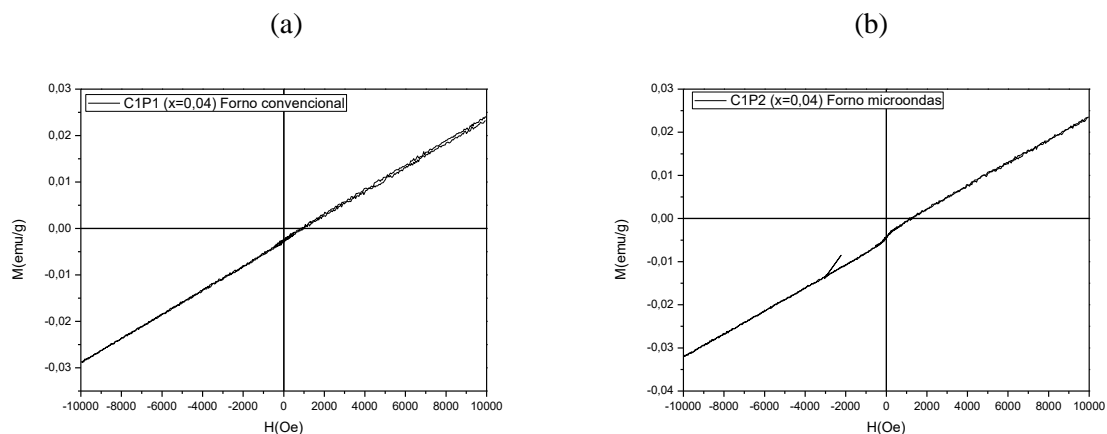
Foram feitas caracterizações de magnetometria de amostra vibrante nas pastilhas sinterizadas em forno convencional (P1) e em forno microondas (P2). Os gráficos de magnetização estão apresentados nas Figuras 21, 22 e 23. Os resultados exibem curvas

típicas de materiais paramagnéticos, ou seja, retas inclinadas de permeabilidades (μ) positivas. Em razão das respostas magnéticas terem sido fracas, calcularam-se os valores de susceptibilidade para indicar a resposta magnética do material. A tabela V e a figura 24 trazem essas medidas, mostrando resultados da ordem de 1×10^{-6} , característicos de paramagnetismo. Não houve notável variação desses valores com a alteração da concentração ou do modo de sinterização.

Quanto às curvas de magnetização, apenas a de amostra C1P2, de concentração de Cobalto 0,04 mol e sinterizada em microondas apresentou uma leve característica ferromagnética, mas ainda não apresentando qualquer traço de histerese como é característico de ferromagnético. Sabe-se, pelo trabalho de Rodrigues (2015), que amostras do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ não sinterizadas, contendo as mesmas concentrações de 0,04; 0,08 e 0,15 mol de Co^{+2} foram produzidas e caracterizadas através do VSM, obtendo-se curvas levemente ferromagnéticas com pequena histerese central. Logo, comparando esses dados com o presente trabalho, pode-se notar a influência direta da temperatura de sinterização nas propriedades magnéticas de materiais semicondutores magnéticos diluídos. Vale ressaltar que ambos os métodos de queima foram em atmosfera comum, ou seja, sujeitos a oxidação do material, e muitos óxidos tem características diamagnéticas, como o próprio óxido de zinco, ou até antiferromagnéticos, o que leva ao alinhamento antiparalelo dos dipolos, tornando o material não magnético (LONGEN, 2010).

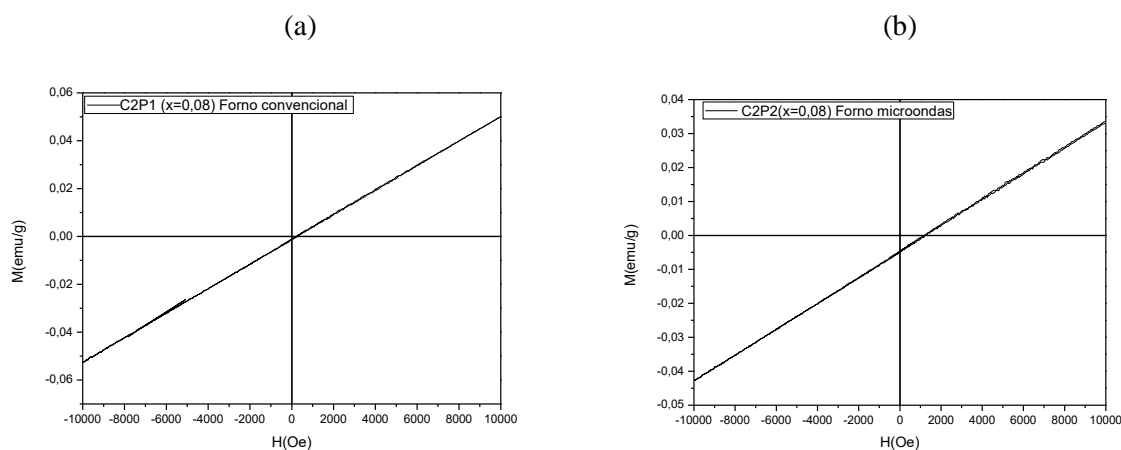
Para corroborar esse fato, Liu *et al* (LIU *et al.*, 2009) sugere dois fatores para o aparecimento de ferromagnetismo em sistemas dopados com metais de transição: o aumento da quantidade de vacâncias de oxigênio, e a interação entre os íons dos metais de transição e os spin de íons oxigênio. Trabalhos anteriores, como o de Moraes (2018), com SMD dopados com Níquel, mostram pequena propriedade ferromagnética em sistemas sinterizados em atmosfera convencional, ou seja, provando a grande interação que o elemento níquel tem dentro de matrizes óxidas, até mesmo sinterizadas. Porém não existem ainda trabalhos relatando SMDs sinterizados dopados com Cobalto apresentando propriedade ferromagnética a temperatura ambiente.

Figura 21. Curvas de magnetização para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,04$) sinterizado em (a) Forno convencional (C1P1) e (b) Forno microondas (C1P2).



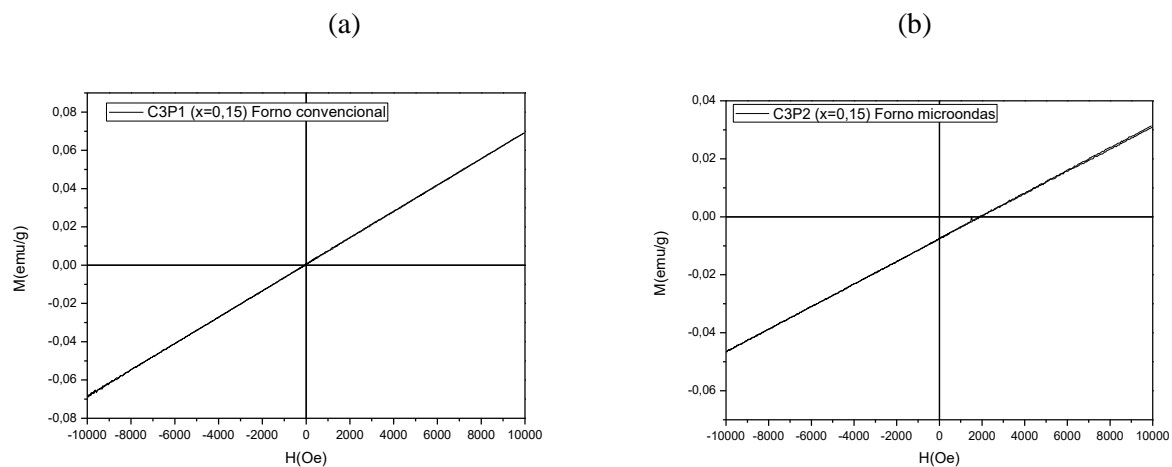
Fonte: Dados da autora. 2018.

Figura 22. Curvas de histerese magnética para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,08$) sinterizado em (a) Forno convencional (C2P1) e (b) Forno microondas (C2P2).



Fonte: Dados da autora. 2018

Figura 23. Curvas de histerese magnética para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,15$) sinterizado em (a) Forno convencional (C3P1) e (b) Forno microondas (C3P2).



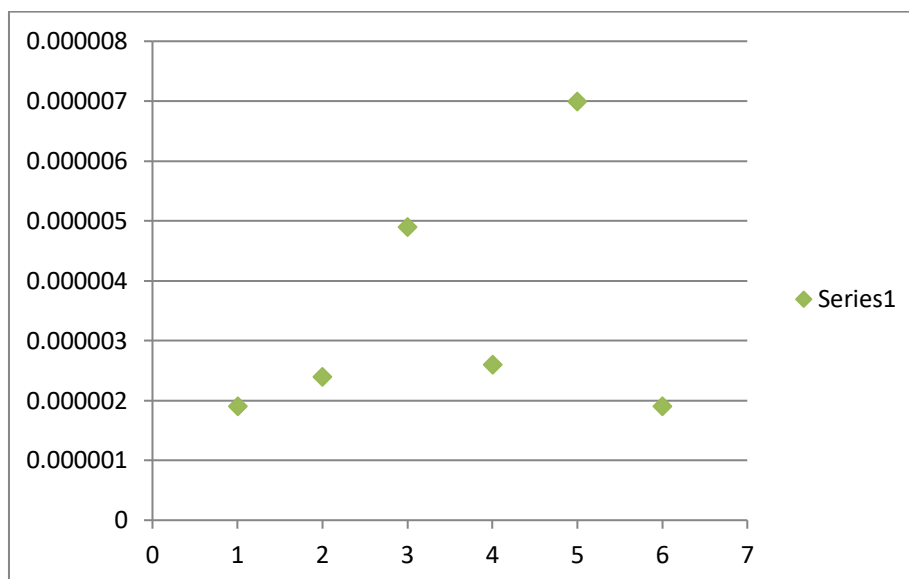
Fonte: Dados da autora. 2018

Tabela V. Valores de susceptibilidade magnética (μ)

Nº da Amostra	Amostra	Susceptibilidade (μ)
1	C1P1	0,0000019
2	C1P2	0,0000024
3	C2P1	0,0000049
4	C2P2	0,0000026
5	C3P1	0,0000070
6	C3P2	0,0000019

Fonte: Dados da autora. 2018.

Figura 24. Gráfico dos valores de susceptibilidade magnética.



Fonte: Dados da autora, 2018.

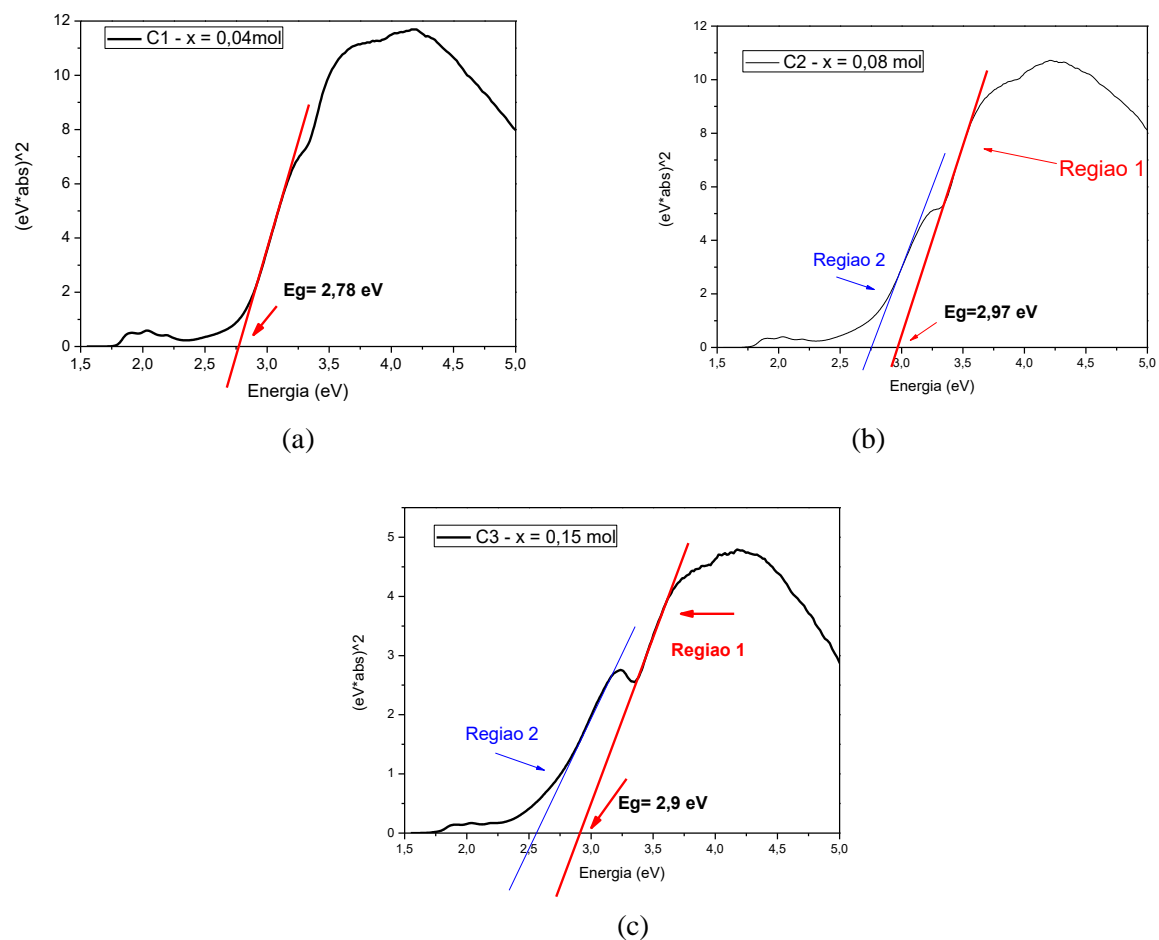
4.5 Espectroscopia no Ultra-Violeta e Visível (UV-VIS)

Por fim, a análise de espectroscopia no Ultravioleta e Visível foi feita com o objetivo de determinar o *gap* energético do material através do método de Tauc, ou Tauc plot (TAUC, 1968; MEINERT et al, 2013; MORAES, 2018).

O óxido de zinco apresenta uma transição direta, com um *band gap* na faixa de 3,10 a 3,37 eV (RODRIGUES, 2015; MORAIS, 2018); dessa forma, a região do gráfico destacada na Figura 25, que apresenta a absorção de fótons com energia próxima à indicada na literatura para o semicondutor ZnO é a região 1 (ressaltada pela reta vermelha em todas as imagens). Observa-se uma diminuição dos valores de *gap* dos sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$; $x = 0,15$ mol de Co^{+2}) comparados ao valor tomado como referência do óxido de Zinco puro. Isso se deve a presença de impurezas na estrutura, previamente confirmadas pelos resultados de Fluorescência de Raios X. Ou seja, tais impurezas inseriram níveis energéticos na banda proibida, abaixo do seu *bandgap* normal; como exemplo tem-se a região 2 assinalada pela reta azul em C2 ($x = 0,08$) e C3 ($x = 0,15$). Mesmo com a diminuição do *gap*, os sistemas ainda permanecem na faixa de um semicondutor.

A tabela VI traz os valores de *bandgap* dos sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$; $x = 0,15$ mol de Co^{+2}) comparados com o de ZnO puro. Os valores ficaram na faixa de 2,78 a 2,90 eV.

Figura 25. *Band gap* dos sistemas C1(a), C2 (b) e C3 (c) pelo Método de Tauc.



Fonte: Dados da autora, 2018.

Tabela VI. *Bandgap* dos sistemas C1, C2, C3 e ZnO puro

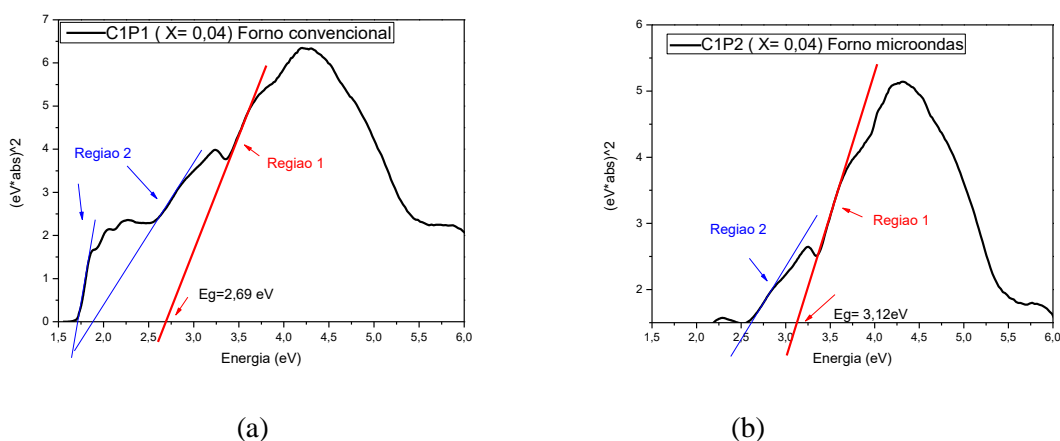
Sistemas	Eg (eV)
$\text{ZnO}(x=0)$	3,10 - 3,37
C1($x=0,04$)	2,78
C2($x=0,08$)	2,97
C3($x=0,15$)	2,90

Fonte: Dados da autora. 2018

As Figuras 26, 27 e 28 mostram os gráficos plotados através do método de Tauc para os sistemas $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,04$; $x = 0,08$; $x = 0,15$ mol de Co^{+2}) sinterizados. Os *gaps* obtidos são listados na tabela VII e exibidos em um gráfico na figura 29.

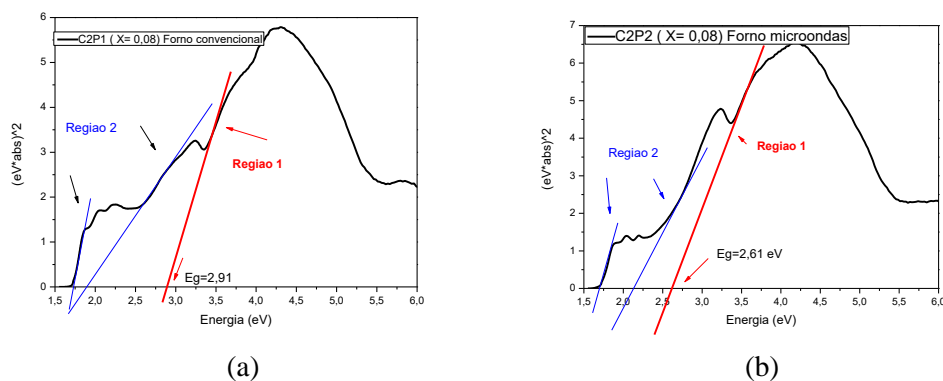
Os *gaps* de ambos os sistemas sinterizados em forno tradicional e microondas seguem a tendência de apresentar níveis energéticos na banda proibida, diminuindo a energia de *gap* do sistema. Todas as amostras exibiram *bandgap* dentro da faixa de semicondutores, não apresentando muitas diferenças de valores dos seus respectivos pós pré-sinterização, o que mostra que a queima não teve significativa influência na energia de *gap* do sistema.

Figura 26. *Band gap* dos Sistemas (a) C1P1sinterizado em forno convencional e (b) C1P2 sinterizado em forno microondas.



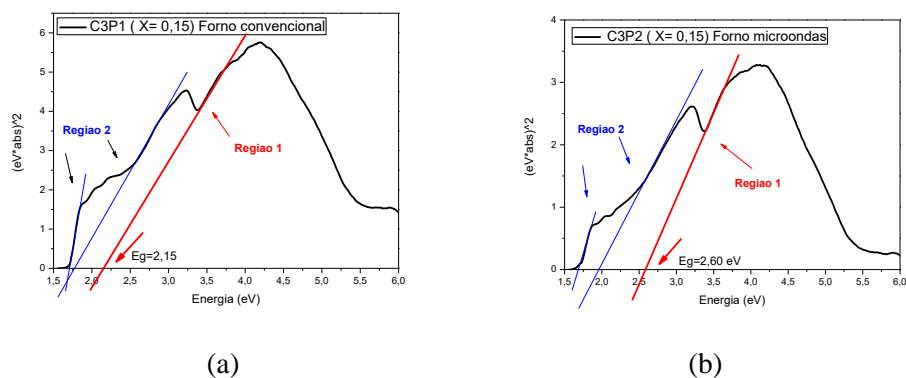
Fonte: Dados da autora. 2018

Figura 27. *Band gap* dos Sistemas (a) C2P1sinterizado em forno convencional e (b) C2P2 sinterizado em forno microondas.



Fonte: Dados da autora. 2018.

Figura 28. *Band gap* dos Sistemas (a) C3P1sinterizado em forno convencional e (b) C3P2 sinterizado em forno microondas.

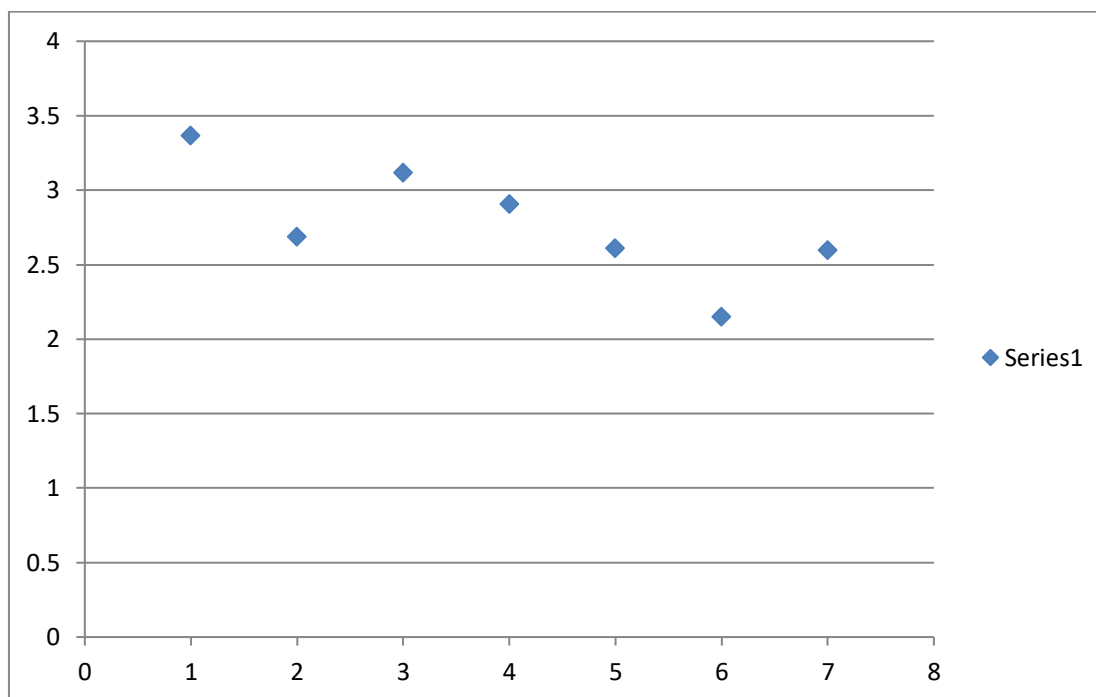


Fonte: Dados da autora. 2018

Tabela VII. *Bandgap* dos sistemas sinterizados C1P1, C1P2;C2P1, C2P2; C3P1, C3P2

Amostra	Sistemas	Eg (eV)
1	ZnO puro	3,37
2	C1P1 (x = 0,04)	2,69
3	C1P2 (x = 0,04)	3,12
4	C2P1 (x = 0,08)	2,91
5	C2P2 (x = 0,08)	2,61
6	C3P1 (x = 0,15)	2,15
7	C3P2 (x = 0,15)	2,60

Fonte: Dados da autora. 2018.

Figura 29. Gráfico dos valores de *gap* energético dos materiais.

Fonte: Dados da autora, 2018.

5. Conclusões

A partir das análises (estruturais, morfológicas e magnéticas) feitas ao longo desse trabalho, sabe-se que a estrutura cristalina do ZnO no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ permaneceu estável, mesmo após a sinterização através de forno convencional e microondas. O FRX mostrou as quantidades exatas dos componentes presentes, em que todos os sistemas de 0,04; 0,08 e 0,15 mol de Co^{+2} , apresentaram porcentagens de composição bem próximas as teóricas, tendo pequena discrepância devido a presença de impurezas. O MEV foi satisfatório ao comprovar que, o método de sinterização por microondas durante 15 minutos, em aproximadamente 1000°C produziu uma estrutura compactada. Já os sistemas sinterizados em modo convencional necessitaria de maior temperatura para garantir consolidação das peças. A presença do Co^{+2} na estrutura alterou a característica diamagnética do óxido semicondutor, tornando os sistemas sinterizados paramagnéticos, mostrando a influência do metal de transição nas propriedades magnéticas do material, já que o sinal paramagnético é maior do que o diamagnético. O *band gap* indica que a característica semicondutora permanece após a dopagem e sinterização. Logo, apesar da reação de combustão já ter se mostrado satisfatória na produção de SMDs dos sistemas $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,04$; $x=0,08$ e $x=0,15$), a sinterização de pastilhas do material na temperatura de 800°C em forno convencional e em, aproximadamente, 1000°C em forno microondas não apresentou resultado satisfatório, pois produziu materiais paramagnéticos ao invés de ferromagnéticos, que é o verdadeiro interesse da spintrônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKELAND, R. D, PRADEEP P. F, WENDELIN J. W. The Science and Engineering of Materials. 6^a Ed. Cengage Learning. 2010;

BAIBICH, M. N; BROTO, J. M; FERT, A; VAN DAU, F. N; PETROFF, F; EITENNE, P; GREUZET, G; FRIEDERICH, A; CHANZELAS, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr Magnetic Superlattices, Physical Review Letters, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988;

BARRETO, J. Análise do comportamento da condutividade elétrica de sólidos em função da temperatura. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Física). Universidade Estadual de Maringá, 2015;

BERROTH, M.; BOSCH, R. High-Frequency Equivalent Circuit of Gaas Fet's for Large-Signal Applications. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, v. 39, n. 2, p. 224–229, 1991;

BRANDON, D.; KAPLAN, W. D. Microstructural Characterization of Materials. Editora John Wiley & Sons, 2^a edição, 2008;

CALLISTER Jr., W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais, uma introdução, 8^a Edição, Editora Wiley, EUA, 2010;

COLOMBO, C. et al. Gallium arsenide p-i-n radial structures for photovoltaic applications. Applied Physics Letters, v. 94, n. 17, p. 13–16, 2009;

COSTA, A. C. F. M., KIMINAM, R. H. G. A., MORELLI, M. R. Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevicesed. : Americam Página 6 Scientific Publishers, 2009;

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, v. 63, n. 19, 2001;

DOGRA, R. et al. Absence of room temperature ferromagnetism in transition metal doped ZnO nanocrystalline powders from PAC spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, v. 197, n. 1, p. 77–81, 2010;

FIRIHU, M. Z.; SUDIANA, I. N.; MITSUDO, S. Microwaves Enhanced Sintering Mechanisms in Alumina Ceramic Sintering Experiments. *Contemporary Engineering Sciences*, Vol. 9, no. 5, 237 – 247, 2016;

HUSAIN, S. et al. Nickel Sub-lattice Effects on the Optical Properties of ZnO Nanocrystals. *Journal of Optoelectronics Engineering*, v. 1, n. 1, p. 28–32, 2013;

JACOBUS W. S. *Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações*. Editora Unicamp. 2008;

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, v. 40, n. C, p. 71–79, 1981;

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, v. 72, n. 12, 2009;

JIA, L; YU, S.; JIANG, Y; WANG, C. Electrochemical deposition of diluted magnetic semiconductor ZnMnSe₂ on reduced graphene oxide/polyimide substrate and its properties. *Journal Of Alloys And Compounds*. v. 609, p. 233-238, 2014;

JOSHI, V.K. Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 19 (2016);

KARAYANNIS, V. G. Microwave sintering of ceramic materials. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 161, 2016;

KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; GRANDE, C. Nanoparticles of ZnO Doped With Mn : Structural and Morphological Characteristics, *Materials Research*, v. 1, n. 3, p. 1–6, 2017;

LENG, Y. Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods. Editora John Wiley & Sons, 2ª edição, 2016;

LIU, Y. et al. Effects of Cr-doping on the optical and magnetic properties in ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method. Journal of Alloys and Compounds, v. 486, n. 1–2, p. 835–838, 2009;

LIBOFF, R. L. Introductory Quantum Mechanics. Cap. 8. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. United States of America: 1980;

LONGEN, F. R. Semicondutores Magnéticos Diluídos do tipo (Zn, Co, Fe)O Sintetizados por Liofilização. Dissertação (Dissertação em física) – UEM. Paraná p. 13. 2010;

MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. Science, v. 291, n. 5505, p. 854–856, 2001;

MEINERT, M.; REISS, G. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe₂O₄. Journal of Physics Condensed Matter, v. 26, p. 2–5, 2013;

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais. Cerâmica, v. 53, n. 325, p. 1-10, 2007;

MHAMDI, A. et al. Study of nickel doping effects on structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers. Journal of Alloys and Compounds, v. 582, p. 810–822, 2014;

MORAIS, A.; TORQUATO, R. A.; COSTA, A. C. F. M. Estudo da característica estrutural e morfológica do semicondutor magnético diluído dopado com 0,15 e 0,25 mols de Ni²⁺ sintetizado por reação de combustão. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2, p. 73–76, 2015;

MORAIS, A. Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica.

Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Engenharia de Materiais). Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba, 2018;

OCHOA, J. C. M. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$. Tese de doutorado – USP. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, p 2004;

OHNO, H. et al. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 3, p. 363–365, 1996;

OHNO, H. et al. Magnetotransport Properties of p-Type (In,Mn) As Diluted Magnetic III-V Semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 68, n. 17, p. 2664–2667, 1992;

RAO, M. S. R.; OKADA, T. *ZnO Nanocrystals and Allied Materials*, Springer Series in Materials Science 180. Springer India 2014;

REZENDE, S.M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 4º edição, São Paulo, 2015;

RODRIGUES, L. C. X. Síntese e caracterização do semiconductor magnético diluído $Zn_{1-x}Co_xO$ obtido por reação de combustão. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Graduação em Engenharia de Materiais). Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba, 2015;

SCHOENBERG, J. S. H. et al. Ultra-wideband source using gallium arsenide photoconductive semiconductor switches. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 25, n. 2, p. 327–334, 1997;

SHACKELFORD, J. F. *Introduction to Materials Science for Engineers*, 8º Edição, Editora Pearson, EUA, 2015;

SILVA, F. D. S. C. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; PIRES, A. C., FERREIRA, H. S.; LIMA, S. J. G. Utilização da energia de microondas na sinterização

de porcelanas dentárias. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.2. p.139 – 143, 2012;

SILVA, M. C.; COUTINHO, J. P.; COSTA, A. C. F. M. ; KIMINAMI, R. H. G. A. ; FREITAS, N. L. Síntese por reação de combustão e caracterização de nanoferritas Ni-Zn: Estudo dos combustíveis anilina, ácido cítrico e sua mistura. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil;

SMITH, W.F.; HASHEMI, J. Fundamento de engenharia e ciência dos materiais. AMGH Editora, 5º edição, 2012;

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. Materials Research Bulletin, 3 (1), 1968;

TORQUATO, R. A., COSTA, A. C. F. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Dopagem do ZnO com Co^{+2} para obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) utilizando a síntese de reação de combustão. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.8.3 (2013) 118 –122;

UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. Applied Physics Letters, v. 79, n. 7, p. 988–990, 2001;

UNGUREANU, M. et al. Electrical and magnetic properties of RE-doped ZnO thin films (RE = Gd, Nd). Superlattices and Microstructures, v. 42, n. 1–6, p. 231–235, 2007;

WEAKLIEM, H. A. Optical spectra of Ni^{2+} , Co^{2+} , and Cu^{2+} in tetrahedral sites in crystals. The Journal of Chemical Physics, v. 36, n. 8, p. 2117–2140, 1962;

ZHAO, W. et al. Optical and magnetic properties of Co and Ni co-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method. Journal of Alloys and Compounds, v. 698, p. 754–760, 2017;